ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS in Stockholm, E. BECKMANN in Großlichterfelde, G. BREDIG in Karlsruhe i. B.,
E. COHEN in Utrecht, H. GOLDSCHMIDT in Kristiania, F. HABER in Dahlem,
A. HANTZSCH in Leipzig, A. HORSTMANN in Heidelberg, M. LE BLANC in Leipzig,
H. LE CHATELIER in Paris, O. LEHMANN in Karlsruhe, W. NERNST in Berlin,
A. A. NOYES in Pasadena, O. PETTERSSON in Stockholm, TH. W. RICHARDS in
Cambridge, R. SCHIFF in Pisa, T. E. THORPE in London, P. WALDEN in Rostock,
R. WEGSCHEIDER in Wien SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

GEH. REGIERUNGSRAT, PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

CI. BAND, 3./4. HEFT

MIT 3 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1922

Ausgegeben am 24. Mai 1922

Inhalt.

Seite

H. Freundlich und *R. Bartels*, Zur Kinetik von Reaktionen, bei denen Halogenatome aus der inneren Wirkungssphäre in die äußere treten 177

Robert Fricke, Energieumsätze bei der Koagulation von Kolloiden, insbesondere beim „thermokinetischen" Koagulationsmechanismus 185

Jarl A. Wasastjerna, Über den Bau der Atome und Moleküle im Licht der Dispersionstheorie 193

Emil Kohlweiler, Fraktionierte Diffusion von Joddampf. Mit 1 Figur im Text . . 218

H. Cassel, Über das Verhältnis der Dolezalekschen Lösungstheorie zu der von Planck 235

H. Carl, Prüfung der Kompressionsgleichung der Flüssigkeiten an den Daten von Amagat und Bridgman 238

W. Herz und *Paul Schuftan*, Physikalisch-chemische Untersuchungen an Tetralin und Dekalin 269

Gerhard C. Schmidt, Binäre Flüssigkeitsgemische 286

Richard Zsigmondy, Über einige Fundamentalbegriffe der Kolloidchemie. II. Elektrische Teilchenladung und der neue Begriff „Mizelle". Mit 1 Figur im Text 292

Übernahme von photometrischen Registrierungen durch das Physikalische Institut der Universität Hamburg. Mit 1 Figur im Text 323

Bücherschau.

Max Born, Der Aufbau der Materie 327

Ludwig Vanino, Handbuch der präparativen Chemie. Zweite Auflage 327

Paul Vageler, Die Schwimmaufbereitung der Erze 328

Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Lief. 37 329

Emil Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Lief. 80 329

Carl Oppenheimer, Der Mensch als Kraftmaschine 330

Berthold Block, Die sieblose Schleuder zur Abscheidung von Sink- und Schwebestoffen . . . 332

G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie. Zweite Auflage 333

Fritz Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen. Dritte Auflage 334

Heinrich Mache, Einführung in die Theorie der Wärme 335

A. Stavenhagen, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. Zweite Auflage 335

Edmund O. von Lippmann, Zeittafeln zur Geschichte der organischen Chemie 336

Paul Krais, Werkstoffe 336

Lichtelektrische Zellen

mit Quarzfenster zur Photometrie sichtbaren und ultravioletten Lichts nach H. Dember (Ann. d. Phys., 49, 599, 1916) mit und ohne Schutzvorvakuum

Einfaden-Elektrometer

nach Grebe-Bonn (Zeitschr. f. Phys. 1921)

Physikalische Spezial-Apparate, Induktoren, Unterbrecher

Fritz Kohl, Leipzig, Brüderstraße 55

Von den in den Bänden 95 und ff. dieser Zeitschrift enthaltenen Beiträgen haben wir

Sonderabzüge

anfertigen lassen, die wir Interessenten einzeln käuflich abgeben. Bestellungen sind zu richten an die Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig, Markgrafenstraße 4.

Zur Kinetik von Reaktionen, bei denen Halogenatome aus der inneren Wirkungssphäre in die äussere treten.

Von

H. Freundlich und R. Bartels.

(Eingegangen am 7. 12. 21.)

Es gibt eine gut gekennzeichnete Gruppe von anorganischen Reaktionen, bei denen in einer komplexen Verbindung enthaltene Halogenatome aus der inneren Wirkungssphäre in die äussere treten, bei denen sie also aus dem nichtdissoziierten Zustand in den Ionenzustand übergehen. Als Beispiel sei die Umwandlung des Purpureochromchlorids in Roseochromchlorid angeführt:

$$[Cr(NH_3)_5Cl]^{\cdot\cdot} + H_2O = [Cr(NH_3)_5H_2O]^{\cdot\cdot\cdot} + Cl'.$$

Derartige Vorgänge finden sich aber nicht nur bei den Wernerschen Salzen. Auch bei organischen Umwandlungen kennt man Reaktionen, die im Grunde weitgehend ähnlich sind, so z. B. die Umwandlung des ε-Chloramylamins in Piperidinchlorhydrat:

$$ClCH_2(CH_2)_3CH_2NH_2 = H_2C\begin{array}{c} H_2\ H_2 \\ C-C \\ C-C \\ H_2\ H_2 \end{array}\!\!>\!\!\begin{array}{c} N^{\cdot} \\ H_2 \end{array} + Cl'.$$

Auch hier wird ein nichtionisiertes Halogenatom ionisiert, es tritt aus der inneren Wirkungssphäre, der unmittelbaren Bindung an das C-Atom, in die äussere über.

Man kann die Geschwindigkeit dieser Reaktionen auf verschiedene Weise verfolgen, und so schien es von Wert zu sein, zu prüfen, wie sich Chlor, Brom und Jod voneinander unterscheiden und welchen Einfluss das Kernatom ausübt. Aus den Erfahrungen der organischen

Chemie war schon bekannt, dass Jod meist viel rascher reagiert als Chlor und Brom; es war daher ein starker Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge Chlor < Brom < Jod zu erwarten, der sich vielleicht mit anderen Eigenschaften der Atome verknüpfen liess. Wenn sich diese Hoffnung auch nicht erfüllt hat, und man vorerst nach dem Wesen der Reaktionsgeschwindigkeit kaum hoffen dürfte, bei Vorgängen in Lösungen einfache Gesetze zu finden, so seien doch die bisherigen vorläufigen, bei Kriegsausbruch abgebrochenen Versuche kurz mitgeteilt, da sie in absehbarer Zeit von uns kaum fortgesetzt werden. In der chemischen Kinetik sind ja auch Regelmässigkeiten in einem so geringen Umfang bekannt, dass jede beachtet zu werden verdient.

Schon Werner und Miolati[1]) fanden, dass die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit bei Purpureokobaltsalzen um so rascher wächst, je höher das Atomgewicht des Halogens ist. Lamb und Marden[2]) haben mit Hilfe der Leitfähigkeit die Geschwindigkeit folgender Reaktionen gemessen:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{\cdot\cdot} + H_2O = [Co(NH_3)_5H_2O]^{\cdot\cdot\cdot} + Cl'$$

$$[Co(NH_3)_5Br]^{\cdot\cdot} + H_2O = [Co(NH_3)_5H_2O]^{\cdot\cdot\cdot} + Br',$$

also schon einen Fall, bei dem man Chlor und Brom vergleichen kann[3]). Die entsprechende Umwandlung des Chloropurpureochromchlorids wurde von Freundlich und Pape[4]) kinetisch verfolgt. Ausser der oben erwähnten Umwandlung des ε-Chloramylamins haben Freundlich und Krestovnikoff[5]) die des δ-Chlorbutylamins, Freundlich und Neumann[6]) die des β-Bromäthylamins von diesem Standpunkt aus untersucht. Alle diese Fälle liessen sich nach einer Reaktionsgleichung erster Ordnung berechnen.

Da es namentlich an Beispielen für die Brom- und Jodabkömmlinge fehlte, sollte die Geschwindigkeit folgender Reaktionen gemessen werden:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 515 (1894).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1873 (1911).

[3]) Sie untersuchten Chloropurpureokobaltchlorid und Bromopurpureokobaltbromid, wiesen aber ausdrücklich nach, und zwar an den Beispielen $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ und $[Co(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$, dass die Natur der gleichzeitig anwesenden, abdissoziierten Ionen gleichgültig ist.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 458 (1914).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 79 (1911).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 69 (1914).

$$[Cr(NH_3)_5Br]^{\cdot\cdot} + H_2O = [Cr(NH_3)_5H_2O]^{\cdot\cdot\cdot} + Br'$$

$$[Cr(NH_3)_5J]^{\cdot\cdot} + H_2O = [Cr(NH_3)_5H_2O]^{\cdot\cdot\cdot} + J'$$

$$BrCH_2(CH_2)_3CH_2NH_2 = H_2C\begin{array}{c} H_2\ H_2 \\ C-C \\ C-C \\ H_2\ H_2 \end{array}\!\!>\!\!\begin{array}{c} N^{\cdot} \\ H_2 \end{array} + Br'$$

$$JCH_2(CH_2)_3CH_2NH_2 = H_2C\begin{array}{c} H_2\ H_2 \\ C-C \\ C-C \\ H_2\ H_2 \end{array}\!\!>\!\!\begin{array}{c} N^{\cdot} \\ H_2 \end{array} + J'.$$

Ausgangsstoff für das Bromopurpureochromchlorid war das Chloropurpureochromchlorid, das nach Christensen[1]) aus violettem $CrCl_3$ und flüssigem NH_3 bereitet wurde. Nach seinen Angaben[2]) wurde aus dem Chloropurpureosalz das Roseochromhydrat hergestellt. Dies Hydrat wurde nach Joergensen[3]) über das Roseochrombromid in das Bromopurpureobromid verwandelt. Das Bromid wurde dann gleichfalls nach Joergensen in das Chlorid übergeführt. Das Salz hatte die richtige analytische Zusammensetzung. Ebenfalls nach den Vorschriften von Joergensen[3]) wurde das Jodopurpureochlorid dargestellt.

Die Geschwindigkeit der Umwandlung dieser beiden Salze wurde nach dem Verfahren von Freundlich und Pape[4]) verfolgt. Es beruht dies darauf, dass sich bei diesen Reaktionen der Wernerschen Salze aus einem zweiwertigen Kation ein dreiwertiges bildet; infolgedessen steigt das Koagulationsvermögen der Lösung sehr stark, da dreiwertige Kationen in weit kleineren Konzentrationen koagulieren als zweiwertige. Mit abgestuften Gemischen von Purpureo- und Roseosalzlösungen wurde zunächst eine Eichungskurve für die Flockung eines As_2S_3-Sols aufgenommen. Da die Umwandlung des Purpureosalzes noch bei 0° rasch vor sich geht, wurde die Lösung gefroren und nur für den Versuch vorsichtig aufgetaut, ohne dass man die Temperatur über 0° steigen liess. Die Roseosalzlösung wurde durch dreitägiges Erwärmen der Purpureosalzlösung auf 30° hergestellt. Alle Lösungen waren $^1/_{200}$ norm. an Salzsäure. Um in der sich umwandelnden Lösung des Purpureosalzes das Verhältnis von Purpureosalz

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **4**, 229 (1893).
2) Zeitschr. f. prakt. Chemie **23**, 26 (1881).
3) Zeitschr. f. prakt. Chemie **25**, 83 (1882).
4) Bezüglich Einzelheiten sei auf diese Untersuchung hingewiesen.

zu Roseosalz zu bestimmen, wurde der Betrag der Verdünnung gemessen, die anzuwenden war, um unter den gleichen Bedingungen die Koagulation hervorzurufen. Aus der Eichungskurve liess sich das Konzentrationsverhältnis ablesen, das dieser Verdünnung zugehörte.

Ein Beispiel des Verlaufes ist in Tabelle 1 ausführlicher mitgeteilt. Die Verdünnungen φ sind die Volume, auf die man durch Verdünnen mit Wasser 1 ccm des Ausgangsgemisches zur Erreichung der Koagulationswerte bringen muss; (P) und (R) sind die Konzentrationen an Purpureo- und Roseosalz in Mol im Liter. Die Konstanten k wurden nach einer Reaktionsgleichung erster Ordnung:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(P_0)}{(P)}$$

berechnet. Nach zwölf Tagen war ein Umsatz von 98% erreicht.

Tabelle 1.

t in Minuten	φ	(P) Mol im Liter	(R) Mol im Liter	k
0	2·15	5·2063	—	—
300	2·30	5·09	0·12	—
540	2·45	4·97	0·24	0·00009
1440	3·05	4·55	0·66	0·00009
1740	3·25	4·40	0·81	0·00010
1980	3·45	4·26	0·95	0·00010
2760	3·95	3·90	1·31	0·00010
4290	4·65	3·40	1·81	0·00010
5700	5·15	3·02	2·19	0·00010
				Mittel: 0·00010

Bei 25° erfolgt die Umwandlung so rasch, dass man nicht die φ-Werte der bei 25° aufbewahrten Proben feststellen konnte. Sie wurden vielmehr bei 0° aufgehoben. Es ergab sich eine Konstante $k = 0{\cdot}0030$.

Weit ungenauer waren die Messungen mit dem Jodosalz. Da sich das Jodopurpureosalz nur langsam löst und sich rasch umwandelt, konnte sein Koagulationswert nicht festgestellt werden. Man musste sich damit begnügen, die des Roseosalzes zu bestimmen und die Eichungskurve parallel zu der des Bromosalzes zu ziehen. Es wurde nur eine Versuchsreihe bei 0° möglichst rasch ausgeführt, bei der sich eine Konstante von etwa $k = 0{\cdot}01$ ergab.

Bei den Halogenalkylaminen gelangen bisher auch nur halbquantitative Messungen. Dies lag namentlich daran, dass die Versuche nicht

lange genug fortgesetzt werden konnten, bis man genügende Ausbeuten erhielt. Das ε-Bromamylamin wurde nach v. Braun und Steindorff[1]) aus dem Benzoyl-ε-chloramylamin über das Benzoyl-ε-phenoxyamylamin gewonnen. Durch Erhitzen mit *BrH* wurde der letztgenannte Stoff in bromwasserstoffsaures ε-Bromamylamin verwandelt, aus dem mit *KOH* die gebromte Base in Freiheit gesetzt wurde. Sie wurde ausgeäthert und dann mit verdünnter H_2SO_4 wieder in die wässerige Lösung übergeführt. Nach dem Verjagen des Äthers wurde die Lösung unmittelbar für den kinetischen Versuch verwendet.

Zu diesem Zweck wurde überschüssige *NaOH* zugegeben und die Zunahme der bei der Umwandlung in Piperidinbromhydrat entstehenden Bromionen nach Volhard titrimetrisch verfolgt. Aus der schliesslich erreichten Bromionenkonzentration ergab sich die ursprüngliche Konzentration an ε-Bromamylamin.

Gleichfalls nach dem Verfahren von v. Braun und Steindorff[1]) wurde das ε-Jodamylamin gewonnen und seine Umwandlung kinetisch verfolgt.

Für das ε-Bromamylamin konnte bei 0° eine Konstante nach der ersten Ordnung von rund 0·02 berechnet werden. Die Reaktion des ε-Jodamylamins war auch bei 0° zu rasch, als dass sich eine Konstante in dieser Weise hätte bestimmen lassen. Schon nach einer Minute hatte sich fast 86% der Base umgelagert. Daraus ergibt sich schätzungsweise eine Konstante von etwa 2.

Überblickt man die Ergebnisse, so erhält man für die Umwandlung der Halogenalkylamine — also für *C* als Kernatom — ferner für die Umlagerungen der Purpureochrom- und -kobaltsalze folgende Werte:

Tabelle 2.

	k-Werte der					
	Halogenamylamine t = 0°		Purpureochromsalze t = 0°		Purpureokobaltsalze t = 25°[3])	
Chlorderivate . . .	0·00029[2])	1	0·00002	1	0·00014	1
Bromderivate . . .	etwa 0·02	69	0·00010	5	0·00039	3
Jodderivate	etwa 2	6900	etwa 0·01	500		

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 169 (1905).
[2]) Freundlich und Krestovnikoff, loc. cit., S. 178.
[3]) Lamb und Marden, loc. cit., S. 178.

Um den Einfluss des Kernatoms vergleichen zu können, muss man für die Chlor- und Bromabkömmlinge die Konstanten bei 25° vergleichen, da für die Kobaltsalze keine Messungen bei 0° vorliegen.

Tabelle 3.

	k-Werte der					
	Chlorderivate $t = 25°$		Bromderivate $t = 25°$		Jodderivate $t = 0°$	
Halogenamylamine .	0·0071	50	—	—	etwa 2	200
Purpureochromsalze .	0·00058	4	0·003	8	etwa 0·01	1
Purpureokobaltsalze .	0·00014	1	0·00039	1		

Aus diesen Tabellen geht hervor, dass die Geschwindigkeit in allen Fällen stark mit dem Ansteigen der Atomgewichte der Halogene wächst; die Bromabkömmlinge reagieren 3—70 fach rascher als die Chlorabkömmlinge, die Jodderivate 100 mal rascher als die Bromderivate. Es ist somit verständlich, dass sich die grössere Reaktionsgeschwindigkeit der Jodabkömmlinge bei vielen synthetischen organischen Erfahrungen geltend macht. Das Ansteigen der Konstante mit dem Atomgewicht der Halogene ist nicht unabhängig von der Natur des Kernatoms. Der Anstieg nimmt nach diesen Versuchen mit sinkendem Atomgewicht zu, also in der Folge $Co < Cr < C$.

Es könnte willkürlich erscheinen, diese Reaktionen einfach bei denselben Temperaturen zu vergleichen; aber die Temperaturabhängigkeit ist bei allen sehr wenig verschieden. In der nachfolgenden Tabelle 4 sind zum Beweis die Temperaturkoeffizienten A und B der Arrheniusschen Gleichung

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B$$

und die sogenannten Temperaturkoeffizienten für 10°, und zwar zwischen 0 und 10°, berechnet.

Tabelle 4.

Reagierender Stoff	A	B	Temperaturkoeffizient für 10° zwischen 0° und 10°
ε-Chloramylamin	10440	30·088	3·9
Chloropurpureochromchlorid .	10890	29·093	4·2
Bromopurpureochromchlorid .	11067	31·330	4·2

Die Temperaturkoeffizienten unterscheiden sich sehr wenig, sind aber merklich grösser als der für die Mehrzahl der chemischen Reaktionen beobachtete Wert, der bekanntlich meist 2 beträgt; die Konstante A der Arrheniusschen Formel ist gewöhnlich 4—5000. Es entspricht dies der von v. Halban[1]) ausgesprochenen Regelmässigkeit, dass Reaktionen, die wirklich monomolekular sind, aber auch solche, die nur scheinbar monomolekular sind, wie die hier untersuchten Reaktionen der Wernerschen Salze, besonders grosse Temperaturkoeffizienten haben.

Einen zahlenmässigen Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitution aus diesen Versuchen abzuleiten, gelang uns nicht.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit folgender Reaktionen teils quantitativ, teils halbquantitativ verfolgt:

$$[Cr(NH_3)_5Br]^{\cdot\cdot} + H_2O = [Cr(NH_3)_5H_2O]^{\cdot\cdot\cdot} + Br'$$

$$[Cr(NH_3)_5J]^{\cdot\cdot} + H_2O = [Cr(NH_3)_5H_2O]^{\cdot\cdot\cdot} + J'$$

$$BrCH_2(CH_2)_3CH_2NH_2 = H_2C\begin{array}{l}\diagup\ C{-}C \diagdown\\ \diagdown\ C{-}C \diagup\end{array}\!\!>\!N^{\cdot} + Br'$$

$$JCH_2(CH_2)_3CH_2NH_2 = H_2C\begin{array}{l}\diagup\ C{-}C \diagdown\\ \diagdown\ C{-}C \diagup\end{array}\!\!>\!N^{\cdot} + J'$$

und ihre Geschwindigkeit mit den früher kinetisch verfolgten Reaktionen

$$[Cr(NH_3)_5Cl]^{\cdot\cdot} + H_2O = [Cr(NH_3)_5H_2O]^{\cdot\cdot\cdot} + Cl'$$

$$ClCH_2(CH_2)_3CH_2NH_2 = H_2C\begin{array}{l}\diagup\ C{-}C \diagdown\\ \diagdown\ C{-}C \diagup\end{array}\!\!>\!N^{\cdot} + Cl'$$

und

$$[Co(NH_3)_5Cl^{\cdot\cdot}] + H_2O = [Co(NH_3)_5H_2O]^{\cdot\cdot\cdot} + Cl'$$

$$[Co(NH_3)_5Br]^{\cdot\cdot} + H_2O = [Co(NH_3)_5H_2O]^{\cdot\cdot\cdot} + Br'$$

verglichen. Sie lassen sich alle nach einer Gleichung erster Ordnung berechnen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 173 ff. (1909).

2. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind abhängig von der Natur des Halogenatoms, wie von der des Kernatoms; sie steigen ausgesprochen (bis zum mehr als 1000fachen) in der Reihenfolge $Cl < Br < J$, weniger (in der Chlorreihe auf etwa das 50fache) in der Folge $Co < Cr < C$.

3. Soweit die Temperaturkoeffizienten gemessen wurden, waren sie gross; die Konstante A in der Arrheniusschen Gleichung gleich etwa 10000. Es entspricht dies der von v. Halban betonten Regel, dass sich sowohl wahrhaft wie scheinbar monomolekulare Reaktionen durch eine starke Temperaturabhängigkeit auszeichnen.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut f. physik. Chemie u. Elektrochemie.

Energieumsätze bei der Koagulation von Kolloiden, insbesondere beim „thermokinetischen" Koagulationsmechanismus.

von

Robert Fricke.

(Eingegangen am 28. 1. 22.)

Vor kurzem veröffentlichte ich in dieser Zeitschrift eine Abhandlung über einen thermokinetischen Schatteneffekt[1]), der bei der Koagulation von Kolloiden in mehr oder minder starkem Masse auftreten muss, und dessen Wesen darin besteht, dass bei zunehmender gegenseitiger Annäherung zweier kolloider Teilchen von einem bestimmten Moment an die zwischen den Teilchen noch befindlichen Moleküle[2]) nicht mehr zahlreich genug sein können, um den in der Flüssigkeit herrschenden, durch den Anprall der Lösungsmittelmoleküle auf die Teilchen übertragenen Druck auch noch auf den einander zugekehrten Seiten der beiden Teilchen aufrecht zu erhalten. Die Folge hiervon wird ein Überwiegen des Druckes auf den beiden äusseren Seiten der Teilchen über den auf den inneren Seiten herrschenden und eine dadurch bedingte gegenseitige Anziehung der Teilchen sein, die nur durch eventuelle elektrische Abstossungskräfte wieder wettgemacht werden kann.

Im folgenden habe ich nun versucht, durch Berechnung etwas über die Grössenordnung der bei solchen thermokinetischen Attraktionsvorgängen auftretenden Energieumsätze zu erfahren, um sie mit anderen, ebenfalls bei Koagulationen zu erwartenden zu vergleichen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 441 (1920); **97**, 464 (1921).

[2]) des Lösungsmittels.

Zu diesem Zwecke berechnete ich zunächst die Wärmemenge, welche bei der Koagulation eines bestimmten, entladenen Goldsols unter besonderen festgelegten Bedingungen nach dem thermokinetischen Anziehungsmodus allein auftreten muss. Ein solcher Vorgang ist natürlich ein Idealfall, zu dem bei einer experimentellen Ausflockung noch folgende Momente hinzukommen:

1. Handelt es sich nach den Untersuchungen Zsigmondys[1]) und anderer bei Koagulationen wohl kaum je um vollkommen entladene Sole.

2. Spielen bei den Ausflockungen die elektrischen Gitterkräfte des betreffenden Dispersoides sicher eine ausschlaggebende Rolle[2]).

3. Ist zu berücksichtigen die bei der Koagulation verschieden stark ausfallende Zerstörung der Oberflächenschichten von Lösungsmittel auf den kolloidalen Teilchen (unter Umständen auch Entquellung).

Die Berechnung geschah in folgender Weise: Ein entladenes Goldsol mit einem Inhalt von 0·1 g Gold enthalte lauter kubische[3]) Teilchen von 10 $\mu\mu$ Kantenlänge. Die Koagulation soll nun so vor sich gehen, dass bei Annäherung zweier Teilchen auf eine Entfernung von 1 $\mu\mu$ der Druck auf den beiden einander zugekehrten Flächen der Teilchen aus Mangel an im Zwischenraum vorhandenen frei beweglichen Wassermolekülen[4]) gleich Null werde, wobei durch das Überwiegen des äusseren Druckes eine Vereinigung resultieren muss. Der Druck, welcher bei dieser Vereinigung über den Weg von 1 $\mu\mu$ die Teilchen gegeneinander bewegt hat, ist offenbar proportional den vereinigten Flächen und im übrigen gleich dem Druck, unter dem das ganze System steht, also unter gewissen Bedingungen gleich dem Atmosphärendruck[5]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 600 (1918).

[2]) Diese Kräfte des Dispersoides, vermindert um die Molekularkräfte zwischen H_2O und den Molekülen des Kolloids werden mit dem theoretischen Begriff der Oberflächenspannung fest-flüssig im engsten Zusammenhang stehen, wenn nicht damit identisch sein. Wir nehmen deshalb von einer besonderen Anführung der Oberflächenspannungsverminderung in obiger Zusammenstellung Abstand. Vgl. hierzu auch Born u. Stern, Preuss. Akad. 1919, S. 901.

[3]) Diese Annahme ist nicht ganz willkürlich, seit Scherrer (Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 399) für kolloide Goldteilchen nachgewiesen hat, dass sie, dem Kristallsystem des Goldes entsprechende, reguläre Kriställchen darstellen. Ausserdem kommen allerdings Oktaeder in Betracht.

[4]) Von der festsitzenden aus Wassermolekülen bestehenden Oberflächenschicht, die unsere Teilchen vergrössern wird und zum Teil mit in das Gel übergeht, sehen wir hier zunächst ab.

[5]) Wenn man nämlich, wie für unsere Betrachtungen nötig, die van der Waalsschen oder Gitterkräfte beiseite lässt.

Die Teilchenzahl unseres Sols berechnet sich nun zu $5{\cdot}176 \cdot 10^{15}$, die daraus resultierende Oberfläche des Dispersoides zu 31056 qcm. Lassen wir dieses Sol koagulieren, bis die Oberfläche nur mehr 1056 qcm beträgt[1]), so sind 30000 qcm Oberfläche zur Vereinigung gelangt, mithin 15000 qcm Oberfläche gegen andere 15000 qcm über den Weg von 1 $\mu\mu$ bzw. 30000 qcm Oberfläche über $^1/_2$ $\mu\mu$ nach unserer Annahme durch den vollen Atmosphärendruck beschleunigt worden. Die hierbei den Teilchen erteilte Bewegung muss nach der Vereinigung schliesslich als Wärme zutage treten.

Die Kraft des Atmosphärendruckes beträgt pro Quadratzentimeter bei 760 mm Barometerstand 1032·8 g oder 1013200 Dynen. Bei Wirkung dieser auf 30000 qcm über $^1/_2$ $\mu\mu$ Weg ergibt sich $3{\cdot}04 \cdot 10^{10}$ Dynen über $^1/_2$ $\mu\mu$ oder 1519·8 Dynen über 1 cm, entsprechend 1519·8 Erg. Der entsprechende kalorische Effekt ist ein verschwindender, wenn man sich vor Augen hält, dass einer Grammkalorie 41·89 Millionen Erg. entsprechen. Er würde auch dann kaum messbar sein, wenn man von 1 g Gold ausginge, die Teilchengrösse auf 1 $\mu\mu^3$ herabsetzte und als Attraktionsdistanz den sicher unwahrscheinlichen Wert von 10 $\mu\mu$ einsetzte, der nur bei enorm hoch polymerisierten Wassermolekülen denkbar wäre (Durchmesser eines monomolekularen Wassermoleküls = etwa $0{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$ cm). Es würden sich dann 1519800 Erg. ergeben. Dazu kommt noch, dass die nach aussen zu lockerer werdenden Oberflächenschichten von Wasser auf den Goldteilchen das Eintreten des thermokinetischen Effektes in wässeriger Lösung erschweren müssen, wenn sie ihn auch bestimmt nicht ganz verhindern können.

Etwas günstiger liegen die Verhältnisse in gasdispersen Systemen, über deren Darstellung Kohlschütter und Tüscher[2]) unlängst eine wichtige und interessante Arbeit veröffentlicht haben. Hier liegen wesentlich grössere Weglängen und damit auch grössere Lücken im System vor, wodurch die Grösse der Attraktionsdistanz und damit die von den über diese Strecke gegeneinander unter Atmosphärendruck bewegten Teilchen zu erlangende Wucht steigt.

Es handele sich z. B. um eine Dispersion von 0·1 g Schwefel in Stickstoff bei Zimmertemperatur. Die Grösse der suspendierten Schwefelteilchen sei 1 $\mu\mu^3$. Es liegt dann ein System von $4{\cdot}87 \cdot 10^{19}$ Teilchen

[1]) Diese Oberflächenverringerung ist nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse über die Ausflockung sicher zu hoch, was aber für unsere nur orientierenden Berechnungen wenig ausmacht.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 225 (1921).

mit einer Gesamtoberfläche von 2923610 qcm vor. Lassen wir dieses System bis zu einer restierenden Oberfläche von 923610 qcm durch „thermokinetische Schattenwirkung" koagulieren und setzen wir dabei die „Attraktionsdistanz", entsprechend der mittleren freien Weglänge der Stickstoffmoleküle bei 0°, von 94·9 $\mu\mu$ auf rund 100 $\mu\mu$ fest, so hat der Atmosphärendruck auf $2 \cdot 10^6$ qcm über 50 $\mu\mu$, bzw. auf 10^6 qcm über 100 $\mu\mu$ (siehe oben) gewirkt. Die Rechnung ergibt $1{\cdot}013 \cdot 10^{14}$ Dynen über 1 $\mu\mu$ oder $1{\cdot}013 \cdot 10^7$ Dynen über 1 cm entsprechend derselben Anzahl Erg. Die zu erwartende Wärme ist, wie man sieht, hier schon etwa $^1/_4$ Grammkalorie.

Die bei Anwendung der Theorie auf die Koagulation erzielten Wärmemengen sind, wie man sieht, minimal. Dies würde gegen jede praktische Bedeutung der ganzen Anschauung sprechen, wenn nicht überhaupt die gesamten Energieumsätze bei der Koagulation sich in kleinen Grössenordnungen bewegten. So fand Thomsen[1]) bei Ausflockung von Kieselsäure-gel überhaupt keine Wärmetönung. Doerinkel[2]) fand bei der Koagulation von Eisenoxydsol mit Elektrolyt wohl eine gut messbare Wärmetönung[3]), doch war diese sehr stark vom Elektrolytzusatz abhängig, in der Art, dass im Hauptkonzentrationsintervall vermehrter Elektrolytzusatz bis zu Verdoppelung der Wärmetönung bewirkte. Der Hauptanteil der Wärmetönung war also wohl durch Adsorption entgegengesetzt geladener Ionen bedingt. Derselbe Forscher fand auch bei der gegenseitigen Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide[4]) gut messbare Wärmetönungen[5]), die sicher auch in der Hauptsache auf die dabei geleistete elektrostatische Arbeit zurückzuführen sind. Kruyt und v. d. Spek[6]) fanden wiederum recht kleine Wärmetönungen[7]), die ebenso wie bei Doerinkel von den Konzentrationen des Sols und des zugesetzten Elektrolyten abhängig waren. Die Angaben der anderen Forscher[8]) sind teilweise sehr widersprechend, was wohl auf die Kompliziertheit der bei der Ausflockung ineinandergreifenden Prozesse wie Adsorption, Entladung, Oberflächenverkleinerung, Dehydratisierung, Entquellung bei hydrophilen Kolloiden

[1]) Thermochemische Untersuchungen **1**, 211, Leipzig 1882.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **66**, 20 (1910).
[3]) z. B. 80—165 cal. pro 250 ccm **10·8** prozentigen Soles.
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **67**, 161 (1910).
[5]) ähnliche Grössenordnungen.
[6]) Kolloid-Zeitschr. **24**, 145 (1918); **25**, 1 (1919).
[7]) 0·01—0·05 cal. pro g As_2S_3, bzw. 2 cal. pro g Fe_2O_3 (cal. — Grammkalorie).
[8]) Literatur bei Kruyt und v. d. Spek, Kolloid-Zeitschr. **24**, 145 (1918).

usw. zurückgeführt werden muss. Fast stets aber sind die beobachteten Wärmemengen, besonders bei den Versuchen mit den theoretisch leichter zu überschauenden hydrophoben Kolloiden klein[1]).

Die Notwendigkeit dessen möge für die eigentliche Koagulation (= Vereinigung entladener Teilchen) durch folgende kleine rechnerische Überlegungen, deren Resultate mit den oben erhaltenen verglichen werden können, illustriert werden:

Der Wärmeeffekt, der infolge vollständiger Vernichtung des osmotischen Druckes des oben behandelten Goldhydrosols durch Koagulation gewonnen werden kann, ist offenbar gleichzusetzen der isothermen Ausdehnungsarbeit einer Gasmasse von ebensoviel Molekülen, wie das Goldhydrosol Teilchen enthält, vom Volumen Null bis zum Volumen dieses Gases unter Atmosphärendruck, wobei die ganze Ausdehnungsarbeit gegen den Druck von einer Atmosphäre zu leisten ist. Da ein Kubikmillimeter eines idealen Gases bei 0° und 1 Atmosphäre Druck $45 \cdot 10^{16}$ Moleküle enthält und unser Sol $5{\cdot}176 \cdot 10^{15}$ Teilchen, so würden letztere als Moleküle eines idealen Gases bei 0° und Atmosphärendruck einen Raum von nur 0·115 cmm einnehmen. Die entsprechende Ausdehnungsarbeit beträgt $1{\cdot}15 \cdot 10^{-7}$ Literatmosphären, entsprechend $2{\cdot}782 \cdot 10^{-6}$ Grammkalorien oder nur 116·5 Erg.

Das Ergebnis ist ein besonders minimales, von viel kleinerer Grössenordnung als die oben berechneten „thermokinetischen" Effekte, und zeigt deutlich, wie die Änderungen des osmotischen Druckes bei Kolloidreaktionen thermodynamisch so gut wie keine Rolle spielen.

Wesentlich höhere Werte erhalten wir bei Berechnung des bei den Ausflockungen mitwirkenden Wertes der Gitterenergie, welche gleichzusetzen ist der Arbeit, welche erforderlich ist, um die bei der Koagulation aneinandertretenden Flächen des Kolloids gegen die elektrischen Kohäsionskräfte des betreffenden Gitters auseinanderzureissen. Einen Einblick in die Grösse dieser Arbeit erhalten wir durch Betrachtung der Verdampfungswärme des betreffenden kolloidgelösten Stoffes. So bedarf es zur Verdampfung von 1 Grammatom Schwefel von 17° zu einem Dampf von 316°[2]) einer Wärmezufuhr von rund 14550 Grammkalorien. Die Reduktion des Wärmeinhaltes des Dampfes von 316° auf den eines Dampfes von 17° ist wegen Mangels betreffender Angaben der spez. Wärmen nicht möglich. Ein Vergleich mit den

---

[1]) Fe_2O_3-Sol kann man bekanntlich nicht mehr hierzu rechnen.

[2]) Die Verdampfungswärme bei 316° ist den Physikalisch-Chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen.

spez. Wärmen anderer hochmolekularer Gase lässt eine Reduktion um 550 cal., also auf rund 14000 cal., als erlaubt erscheinen[1]).

Unter der Annahme, dass im entstandenen Dampf nur S_6-Moleküle vorliegen (zum kleineren Teile sind auch S_8-Moleküle darin), beträgt die Oberfläche dieses Grammatoms Schwefeldampf $2{\cdot}063 \cdot 10^9$ qcm. (Diese Oberflächengrösse ist nicht aus der wahren Raumerfüllung der Moleküle berechnet, sondern direkt aus dem Volum eines Grammatoms festen Schwefels bei 17°, um mit den entsprechend berechneten Werten des Schwefelsols vergleichbare Resultate zu erhalten). Bei der Koagulation unseres oben betrachteten Schwefeldispersoides in Stickstoff sollten $2 \cdot 10^6$ qcm Oberfläche verschwinden, mithin die zu deren Auseinandertrennung gegen die elektrischen Gitterkräfte geleistete Arbeit wieder gewonnen werden. Aus der Proportion

$$\frac{x}{14000} = \frac{2 \cdot 10^6}{2{\cdot}063 \cdot 10^9}$$

ergibt sich in einfacher Weise hierfür der Wert von 13·57 Grammkalorien.

Diese Arbeit wird bei einem entsprechenden Hydrosol durch den Koagulationsvorgang nie gewonnen werden können, denn die Flächenloslösungsarbeit gegen die elektrischen Kräfte des Gitters wird in dem guten Isolator Wasser bedeutend kleiner sein, (etwa 80 mal), als die oben aus der Verdampfungswärme berechnete.

Die soeben für das Schwefelsol berechnete Wärmemenge kann aber natürlich für andere Kolloide je nach deren Verdampfungswärme auch wesentlich grössere oder geringere Werte annehmen.

Die bisher beobachteten positiven Wärmetönungen bei Ausflockung von Kolloiden sind, wie schon gesagt, noch auf andere elektrostatische Arbeiten (Adsorption von entgegengesetzt geladenen Ionen, gegenseitige Entladung verschieden geladener Kolloide usw.) zurückzuführen, wie z. B. bei der Elektrolytfällung die grosse Abhängigkeit der Fällungswärme von der zugesetzten Menge Elektrolyt (siehe oben) zeigt. Die hierbei gewonnenen Wärmemengen sind, wie man aus Berechnungen von Reis[2]) zu schliessen vermag, als ziemlich gross zu veranschlagen.

Die Oberflächenspannungsarbeit an der Grenze fest-flüssig hängt als intermolekularer Vorgang aufs engste mit Gitterkräften zusammen

[1]) Von einer Reduktion auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur und nachfolgende Berechnung von A nach dem Nernstschen Theorem können wir bei dieser Bestimmung der Gitterenergie Verzicht leisten, da die Unterschiede von A und U hier klein sind und bei unseren Überschlagsrechnungen nicht in Betracht kommen.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 410 (1920).

(vgl. oben) und kann daher in der Wärmetönung nicht sehr verschieden von deren Werten sein[1]). Eine Entquellung kann nach den bisherigen Erfahrungen nur als negativer kalorischer Faktor in Betracht kommen. Die Dehydratisierung ist, da Wassermoleküle sowohl ständig als besonders unter dem Einfluss eines Potentials den Charakter elektrischer Dipole haben[2]), zum grossen Teil als eine Folge von Entladung aufzufassen. Sie muss, da die Hydratisierung stark positive Wärmetönung besitzt[3]), mit Wärmeverbrauch verlaufen, der aber um so geringer sein wird, je mehr Elektrolyt zur Fällung zugesetzt wurde, da sich an dessen Ionen das Wasser wieder zu binden vermag. Eine Vernichtung von durch Oberflächenspannungskräfte gebildeten Wasserschichten, z. B. auf und in lyophilen Kolloiden durch die Koagulation kann wie die Entquellung auch nur negativ wärmegetönt sein.

Aus all diesem geht also hervor, dass die bei Ausflockungen beobachteten Wärmetönungen grossenteils nicht durch den eigentlichen Koagulationsvorgang der entladenen Kolloide, sondern durch die elektrostatische Arbeit der Entladung hervorgerufen erscheinen. Die eigentliche Koagulation wird durch die Molekularattraktion (elektrostatische Arbeit der Gitterenergie) zwischen den einzelnen kolloidalen Teilchen im Sinne Zsigmondys[4]) und durch die „thermokinetische Schattenwirkung" hervorgebracht. Bei Hydrosolen scheint nach den vorliegenden Berechnungen erstere bei weitem die Hauptwirkung zu haben, in gasdispersen Systemen ist aber die „thermokinetische Attraktion", da sie hier entsprechend den freien Weglängen der Gasmoleküle auf grössere Entfernung wirkt, für die Koagulation von nicht zu vernachlässigender Bedeutung.

Leider ist bisher kein Weg bekannt, den Koagulationsmechanismus von Kolloiden thermodynamisch so zu studieren, dass man die nur für die schon entladenen Kolloide geltenden Energieumsetzungen aus Experimenten zu berechnen vermag.

Zum Schluss möchte ich noch folgendes hinzufügen: Die in meiner ersten Abhandlung über die „thermokinetische Schattenwirkung" erwähnte entropiebekämpfende Wirkung dieses Prinzips[5]) gilt zunächst

---

[1]) Vgl. hierzu die Versuche von Kruyt und v. d. Spek, loc. cit., die erhaltenen Koagulationswärmen durch Oberflächenspannungsverminderung zu erklären.

[2]) Vgl. P. Debye, Physik. Zeitschr. **13**, 97 (1912).

[3]) Vgl. Fajans, Naturwissenschaften **9**, 729 (1921).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 600 (1918). Vgl. auch Fajans u. Beckerath, Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 480 (1921).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 455 (1920).

stets so lange, als zwei grössere, sich gegenseitig „thermokinetisch beschattende“ Körper durch die Wärmebewegung umgebender kleinerer Korpuskeln gegeneinander getrieben werden. Bei der Vereinigung der beiden geht natürlich ihre geordnete Bewegung wieder in Wärme über und es findet dann in einem praktisch isothermen Bade (koll. Lösung) kein Gewinn an freier Energie statt. Nicht aber ist dies der Fall in einem die Wärme schlecht leitenden Medium, wie z. B. dem Weltraum, bei der Vereinigung zweier kosmischer Körper.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Wärmetönungen einiger idealer Koagulationsprozesse von Hydrosolen und Gasdispersoiden auf Grund der „thermokinetischen Schattentheorie“ [1]) berechnet.

2. Die hierbei erhaltenen geringen Wärmetönungen werden mit solchen aus osmotischen und Gittertrennungsarbeiten für dieselben Prozesse berechneten verglichen. Alle ergeben sich als von geringer Grössenordnung.

3. Es wird eine kurze Diskussion der verschiedenen bei Koagulationen ineinandergreifenden Wärmeeffekte angeschlossen, wobei sich zeigt, dass der elektrostatischen Entladungsarbeit ein grosser Teil der Lieferung der Koagulationswärme zufallen muss.

4. Die Koagulation entladener Kolloide ist bei Hydrosolen in erster Linie durch intermolekulare (Gitter)-Kräfte im Sinne Zsigmondys, ganz in zweiter Linie durch „thermokinetische Schattenwirkung“ bedingt. Bei gasdispersen Systemen aber gewinnt letztere eine nicht zu vernachlässigende Bedeutung für die eigentliche Ausflockung.

---

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 441 (1920) und **97**, 464 (1921).

Münster i. Westf., Chemisches Institut der Universität.
20. Januar 1922.

Über den Bau der Atome und Moleküle im Licht der Dispersionstheorie.

Von

Jarl A. Wasastjerna.

(Eingegangen am 3. 2. 22.)

§ 1. Zur Dispersionstheorie.

Wir stellen uns einen positiven Atomkern in dem Punkt O vor, um welchen ein Elektron P kreist, dessen Ladung $= -e$ und dessen Masse $= m$ ist. Das hierdurch definierte System befinde sich in einem elektrischen Feld, dessen elektrische Feldstärke durch den Vektor $\mathfrak{e}^a$ angegeben wird. Stellen wir uns auf den Standpunkt der Bohrschen Theorie, so finden wir leicht durch Einführung parabolischer Koordinaten[1]), dass die der Quantenzahl $n = 1$ entsprechende Bahn ein Kreis ist, der eine senkrecht zur Feldrichtung liegende Ebene definiert[2]).

Um das Problem allgemeiner zu behandeln, gehen wir von dem Fall aus: Ein positiver Kern mit der Kernladung $a \cdot e$, der von a symmetrisch auf einen Kreis verteilten Elektronen umgeben ist, welcher um den Kern als Mittelpunkt konstruiert ist. P bezeichnet jetzt eines dieser gleichwertigen Elektronen. Den Vektor PO drücken wir durch $\mathfrak{s}'$ aus, während $\mathfrak{r}$ den senkrecht zur Drehungsachse des Elektrons (der x-Achse) stehenden Vektor von der x-Achse bis zu dem Punkt P bezeichnet. Das äussere Feld führe langsame periodische Schwingungen

---

[1]) Vgl. P. S. Epstein, Ann. d. Physik **50**, 489 (1916); K. Schwarzschild, Berl. Ber. **1916**, 548; A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 2. Aufl., S. 435, 482 ff. und 542; vgl. auch Jacobi, Vorlesungen über Dynamik, S. 122.

[2]) J. A. Wasastjerna, Översikt av Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar 63 A, No. 4 (1920–1921).

aus, wodurch die Bahnelemente adiabatische Veränderungen erleiden[1]). Wir bilden das Integral

$$\int_0^{2\pi} \frac{\mathfrak{s}'}{2\pi} d\varphi = \mathfrak{s}$$

und nehmen $|\mathfrak{s}| \ll |\mathfrak{s}'| \sim |\mathfrak{r}| \sim \varrho$ an, wo $\varrho =$ dem Bahnradius für $\mathfrak{e}^a = 0$. Ein gegebenes Elektron wird von den $(a-1)$ übrigen Elektronen repelliert. Die Grösse der auftretenden Repulsionskraft werde von der Funktion $\frac{f(a)}{\varrho^2} \cdot e^2$ angegeben, ihre Richtung stimmt mit der Richtung des Vektors $\mathfrak{r}$ überein. Die effektive Kernladung Ze, die für die Feldstärke $\mathfrak{e}^a = 0$ auftritt, nimmt alsdann den Wert $\{a - f(a)\} \cdot e$ an. Die Bewegungsgleichung für den Punkt P erhält das Aussehen:

$$m \cdot \frac{d^2\mathfrak{s}'}{dt^2} = -\frac{ae^2}{|\mathfrak{s}'|^3}\mathfrak{s}' - \frac{f(a)\cdot e^2}{|\mathfrak{r}|^3}\mathfrak{r} + e\mathfrak{F}^a, \tag{1}$$

wo $\mathfrak{F}^a$ die elektromagnetische Kraft bedeutet, die im Punkt P auf die Ladung 1 wirkt. Da

$$\mathfrak{F}^a = \mathfrak{e}^a + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{h}^a],$$

wo $\mathfrak{h}^a$ den magnetischen Vektor des äusseren Feldes bezeichnet und $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit des Punktes ist, und da $|\mathfrak{v}| \ll c$, können wir $\mathfrak{F}^a = \mathfrak{e}^a$ setzen. Substituieren wir weiter in dem Zähler der Gleichung (1) $\mathfrak{s}' = \mathfrak{s} - \mathfrak{r}$, so erhalten wir unter gleichzeitiger Berücksichtigung von $|\mathfrak{s}'| \sim |\mathfrak{r}| \sim \varrho$:

$$m\frac{d^2\mathfrak{s}}{dt^2} + \frac{ae^2\mathfrak{s}}{\varrho^3} - e\mathfrak{e}^a = m\frac{d^2\mathfrak{r}}{dt^2} + \frac{\{a - f(a)\}\cdot e^2}{\varrho^3}\mathfrak{r} = m\frac{d^2\mathfrak{r}}{dt^2} + \frac{Ze^2}{\varrho^3}\mathfrak{r}. \tag{2}$$

Infolge der Polarisation ist jedoch die auf das Elektron wirkende äussere Feldstärke $\mathfrak{e}^a \pm \mathfrak{E}$, wo $\mathfrak{E}$ die äussere Feldstärke im Äther ist. Wir setzen mit Planck

$$\mathfrak{e}^a = \mathfrak{E} + \frac{4}{3}\pi\mathfrak{P},$$

wo $\mathfrak{P}$ die Polarisation ist, und beachten, dass $\mathfrak{P} = N'ae\mathfrak{s}$, wo N' die Zahl der Atome pro Kubikzentimeter ist. Ferner bestehen zwischen der elektrischen Verschiebung $\mathfrak{D}$, der Feldstärke $\mathfrak{E}$, der Polarisation $\mathfrak{P}$ und dem Brechungsexponenten n bekanntlich die Gleichungen $\mathfrak{D} = n^2\mathfrak{E}$ und $4\pi\mathfrak{P} = (n^2 - 1)\mathfrak{E}$. Folglich erhalten wir:

---

[1]) P. Ehrenfest, Ann. d. Physik **51**, 327 (1916); vgl. auch J. M. Burgers, Ann. d. Physik **52**, 195 (1917).

$$\mathfrak{e}^a = \mathfrak{E} + \frac{4}{3}\pi\mathfrak{P} = 4\pi\left(\frac{1}{n^2-1} + \frac{1}{3}\right)\mathfrak{P};$$

$$\mathfrak{e}^a = 4\pi N' a e\left(\frac{1}{n^2-1} + \frac{1}{3}\right)\mathfrak{s},$$

und schliesslich:

$$\frac{d^2\mathfrak{s}}{dt^2} + \frac{ae^2}{m\varrho^3}\mathfrak{s} - \left\{\frac{4\pi N' a e^2}{m}\left(\frac{1}{n^2-1} + \frac{1}{3}\right)\right\}\mathfrak{s} = \frac{d^2\mathfrak{r}}{dt^2} + \frac{Ze^2}{m\varrho^3}\mathfrak{r} = 0. \quad (3)$$

Da diese Gleichung identisch für alle Werte von $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{r}$ gilt, sind also beide Glieder identisch $= 0$. Die Bewegung des Elektronensystems in dem periodisch wechselnden elektrischen Feld kann also in zwei superponierte Schwingungen zerlegt werden: in eine Rotation in einer senkrecht zur Richtung der Kraftlinien gestellten Ebene und in eine lineare gezwungene Schwingung der gemäss (3) quasi elastisch gebundenen Elektronenebene. Es führe das äussere elektrische Feld eine rein periodische Schwingung mit der Frequenzzahl ν aus, woraus $\frac{d^2\mathfrak{s}}{dt^2} = -\nu^2\mathfrak{s}$ folgt. Das erste Glied der Gleichung (3), gleich Null gesetzt, geht alsdann in die Formel

$$\frac{ae^2}{m\varrho^3} - \nu^2 = \frac{4}{3}\cdot\frac{\pi N' a e^2}{m}\cdot\frac{n^2+2}{n^2-1} \quad (4)$$

über. Bezeichnen wir mit

$$R = \frac{A}{d}\cdot\frac{n^2-1}{n^2+2}$$

die Atomrefraktion, wo A das Atomgewicht und d die Dichte sind, so finden wir mithin

$$R = N\cdot\frac{4}{3}\pi\varrho^3\cdot\frac{1}{1-\frac{\nu^2 m\varrho^3}{ae^2}}, \quad (5)$$

wo N die Zahl der Atome in einem Grammatom ist. Da sich die Rotationsfrequenz ν_0 durch die Gleichung

$$\nu_0^2 = \frac{Ze^2}{m\varrho^3}$$

bestimmt, woraus

$$\frac{ae^2}{m\varrho^3} = \frac{a}{Z}\nu_0^2$$

folgt, geht die Formel (5) mithin über in die Formel (6)

$$R = \frac{A}{d}\cdot\frac{n^2-1}{n^2+2} = N\cdot\frac{4}{3}\pi\varrho^3\cdot\frac{1}{1-\frac{Z}{a}\cdot\frac{\nu^2}{\nu_0^2}}\cdot \quad (6)$$

Diese Gleichung verwandelt sich für Licht von unendlicher Wellenlänge in die Formel

$$R_\infty = N \cdot \frac{4}{3} \pi \varrho^3. \tag{7}$$

Ist die betrachtete Substanz nicht einatomig, sondern bestehen ihre Moleküle aus k Atomen $A_1 \ldots A_k$, so erhält die Formel folgendes Aussehen

$$R_\infty = \lim_{\lambda = \infty} \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = N \cdot \sum_{h=1}^{k} \frac{4}{3} \pi \varrho_h^3, \tag{7a}$$

was unmittelbar aus dem additiven Charakter der Molekularrefraktion folgt, und was theoretisch bedeutet, dass die aufbauenden Atome bei der Molekülbildung der Hauptsache nach unverändert bleiben.

Da es jedoch vom chemischen Gesichtspunkt aus im Hinblick auf die Rolle, welche die äussersten Elektronen zweifelsohne bei der Molekülbildung spielen, als wahrscheinlich betrachtet werden muss, dass sich die zur äussersten Elektronenschicht gehörenden Elektronen nicht auf demselben Ring befinden, sondern dass im Gegenteil eine kompliziertere Raumkonfiguration auftritt, habe ich in meiner oben angeführten Arbeit wenigstens in groben Zügen zu ermitteln versucht, ob und wie die Form und die Dimensionen der Elektronenbahnen die Geschwindigkeit des Lichtes beeinflussen. Vorausgesetzt, dass die Elektronen gleichwertig sind, kann das Resultat durch die Gleichung (7b) ausgedrückt werden:

$$R_\infty = N \cdot \frac{\frac{4}{3} \pi}{\frac{1}{T} \int_0^T \frac{dt}{r^3}}, \tag{7b}$$

wo der Bahnradius r als Funktion der Zeit t zu betrachten ist. T bezeichnet die Zeit einer vollständigen Schwingung.

§ 2. Die Bedeutung des Atomvolumens.

Ausgehend von den Annahmen:

1. dass ein Atom ein bestimmtes, durch eine sphärische Oberfläche begrenztes Volumen besitzt,

2. dass die Atome als absolut elastische und inkompressible Körper zu betrachten sind, was einbegreift, dass sich beim Zusammenstoss der Atome deren Mittelpunkte in einem Abstand von $2r$ voneinander befinden, wo $r =$ dem Radius der Kugel ist,

3. dass die Oberfläche des Atoms leitend ist,

so kann man auf zwei ganz voneinander unabhängige Arten das Gesamtvolumen NV aller N Atome, die in einem Grammatom der gasförmigen oder flüssigen Substanz enthalten sind, berechnen.

Die eine dieser Methoden beruht auf der Theorie von Clausius-Mosotti über die Dielektrika (die sich auf 1. und 3. stützt). Die andere ist auf die Gleichung von van der Waals gegründet (1. und 2.). Die genannten Annahmen können auch auf die Moleküle angewandt werden, und es hat sich gezeigt, dass beide Arten der Berechnung sogar bei recht komplizierten Kombinationen zu einem übereinstimmenden Ergebnis führen. Dies ist schon an sich ausserordentlich bemerkenswert, man gelangt aber zu Folgerungen von noch grösserer Tragweite, wenn man das tatsächliche, so erhaltene Volumen eines Grammatoms bzw. eines Moleküls mit der Gleichung von Clausius-Maxwell kombiniert, welche sich auf die Annahmen 1. und 2. stützt und die mittlere Weglänge der Partikel in einem Gas (wir beschränken uns hier auf Gase) als Funktion von N und r definiert. Die mittlere Weglänge kann nicht nur nach dem Ausdruck der inneren Reibung der Gase, sondern auch nach dem Diffusionskoeffizienten oder der Wärmeleitungsfähigkeit berechnet werden. So erhält man einen Ausdruck für N, der für alle in dieser Hinsicht untersuchten nicht assoziierten oder dissoziierten Gase in der Praxis denselben Wert haben wird und der in durchaus genügender Weise mit dem Wert von N nach der Berechnung der Brownschen Bewegung, der Strahlungstheorie von Planck, den direkten Messungen der Ladung eines Elektrons von Millikan oder auch nach direkter Berechnung der in der Sekunde von einer gewissen bestimmten Radiummenge entsandten α-Teilchen übereinstimmt.

Dass die Gleichung von van der Waals und die Clausius-Mosottische Theorie der Dielektra zu übereinstimmenden Resultaten führen, geht speziell auch aus der folgenden Berechnung hervor.

Wir denken uns ein Molekül mit dem Molekulargewicht M. Das Molekularvolumen bezeichnen wir mit W. Die Konstante b in der Gleichung von van der Waals hat bekanntlich die Bedeutung[1]) $b = 4NW$. Man findet ausserdem leicht durch analytische Behandlung der van der Waalsschen Formel die Gleichung $v_c = 3b$, wo v_c das kritische Volumen ist. Bezeichnen wir die kritische Dichte mit d_c, so gilt die Gleichung $v_c = \frac{M}{d_c}$, woraus schliesslich folgt:

[1]) Vgl. Guye, Ann. de Chim. et de Phys. **21**, 206 (1890); Traube, Ann. d. Phys. (4) **5**, 548 (1901).

$$\frac{M}{d_c} = 12NW. \tag{8}$$

Nach der Theorie von Clausius-Mosotti ist indes

$$\frac{M}{d_c} \cdot \frac{\varepsilon_c^2 - 1}{\varepsilon_c^2 + 2} = NW, \tag{9}$$

wo ε_c die Dielektrizitätskonstante bei dem kritischen Punkt ist. Aus den Gleichungen (8) und (9) folgt, wenn wir nach Maxwell $\varepsilon_c = n_c^2$ setzen

$$\frac{n_c^2 - 1}{n_c^2 + 2} = \frac{1}{12} \quad \text{und} \quad n_c = 1{\cdot}128.$$

Dieses Resultat ist sowohl für Gase als für anorganische und organische Flüssigkeiten ziemlich gut bestätigt worden[1]).

Man fragt sich alsdann, worauf die Exaktheit der früheren Resultate beruhen könne, da die Annahmen 1. bis 3. über den Bau und die Eigenschaften des Atoms offenbar keinen realen Wert haben. In der Tat müssen die mathematischen Schlussfolgerungen aus den obigen Annahmen auch mit der neuen, auf die Elektronentheorie gegründeten Auffassung übereinstimmen.

Bekanntlich kann die Molekularrefraktion, so lange nicht Doppelbindungen oder Ringe vorhanden sind, als die Summe der Refraktionsäquivalente der in dem Molekül enthaltenen Atome berechnet werden. Substituieren wir $\varepsilon = \lim_{\lambda = \infty} n^2$, wo λ die Wellenlänge des Lichtstrahles ist, und wenden wir die schon früher eingeführte Bezeichnung

$$R_\infty = \lim_{\lambda = \infty} \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

an, so kann die Formel von Clausius-Mosotti mithin folgendermassen geschrieben werden:

$$R_\infty = N \cdot \sum V_h, \tag{10}$$

wo die Quantitäten V_h die Volumina der verschiedenen in dem Molekül enthaltenen Atome sind. Vergleichen wir nun die Formel (10), die, wie oben hervorgehoben, als experimentell bewiesen zu betrachten ist, mit der Formel (7a), die wir theoretisch abgeleitet haben, so finden wir

$$V = \frac{4}{3} \pi \varrho^3, \tag{11}$$

---

[1]) Vgl. Smith, Proc. Roy. Soc. London, A. **87**, 366 (1912); Prudhomme, Journ. de Chimie physique **11**, 589 (1913); **12**, 282 (1914); J. A. Wasastjerna, Acta Soc. Scient. Fennicae **50**, No. 2 (1920).

wodurch das Atomvolumen eine einfache und einleuchtende Deutung erhält. Das Atomvolumen ist gleich dem Volumen der um den Atomkern als Mittelpunkt konstruierten Kugel, auf deren Oberfläche sich das äusserste Elektronensystem des Atoms befindet[1]). Es ist zu beachten, dass die Zahl der Elektronen dieses äussersten Elektronensystems nicht in der Gleichung (7a) und mithin auch nicht in der Formel (11) enthalten ist. Die reale Bedeutung der obigen Annahme 2. ist damit klar: Bei dem Zusammenstoss zweier Atome ist der geringste Abstand zwischen den Kernen gleich der Summe der Bahnradien für das äusserste Elektronensystem der beiden Atome.

§ 3. Über den selektiven photoelektrischen Effekt.

Nach den der Clausius-Thomsonschen Theorie der Dielektrika zugrundeliegenden Annahmen berühren sich die Atome in einem metallischen Leiter gegenseitig. Nach der Formel (11) ist also in einem Metall der Abstand zwischen den Kernen zweier einander berührenden Atome gleich 2ϱ, wo ϱ der Radius der Elektronenbahn ist. Diese Annahme ist schon früher versuchsweise von Lindemann[2]) gemacht worden. Wir nehmen mit Lindemann eine tetraedrische Lagerung der Atome an. Das gemessene Atomvolumen $V_0 = \frac{A}{N \cdot d}$ hat alsdann die Bedeutung

$$V_0 = \frac{3\sqrt{2}}{\pi} V,$$

aber

$$V = \frac{Ze^2}{3\pi mc^2} \cdot \lambda_0^2,$$

wo c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im Äther und λ_0 die der Eigenfrequenz der Valenzelektronen entsprechende Wellenlänge sind. Löst man diese Gleichungen in bezug auf λ_0 auf, so erhält man[3])

$$\lambda_0 = \pi \left(\frac{c}{Ne \cdot \frac{e'}{m} \sqrt{2}} \right)^{1/2} \cdot \sqrt{\frac{V_0}{Z}} \cdot 10^7 \, \mu\mu, \qquad (12)$$

---

[1]) J. A. Wasastjerna, Aschan Festskrift, Finska kemistsamf. medd. 1920. Wegen der Bedeutung des Atomvolumens bei nicht kreisförmigen Elektronenbahnen siehe J. A. Wasastjerna, Översikt av Finska Vet. Soc. Förh. **63** A, No. 4 (1920—1921).

[2]) Verh. d. d. Physik. Ges. **13**, 482 (1911).

[3]) Vgl. in diesem Zusammenhang F. A. Lindemann, Verh. d. d. Physik. Ges. **13**, 1107 (1911) und F. Haber, Verh. d. d. Physik. Ges. **13**, 1117 (1911).

wo e' die Ladung des Elektrons in elektromagnetischen Einheiten ist, oder berechnet

$$\lambda_0 = 63{\cdot}9 \sqrt{\frac{V_0}{Z}}\,\mu\mu. \tag{13}$$

Der selektive photoelektrische Effekt[1]) ermöglicht es, λ_0 direkt zu bestimmen. Aus den experimentellen Untersuchungen geht hervor, dass λ_0 berechnet werden kann nach der Gleichung

$$\lambda_0 = 65{\cdot}3 \sqrt{\frac{V_0}{p}}\,\mu\mu, \tag{14}$$

wo p die Zahl der Valenzelektronen ist. Der selektive Photoeffekt ist nur für die Alkalimetalle und für Barium beobachtet worden. Da die anderen Metalle sämtlich entweder eine höhere Valenz oder ein kleineres Atomvolumen besitzen, liegt der selektive Effekt für sie so weit im Ultravioletten, dass er aus technischen Gründen nicht hat konstatiert werden können.

Es ist bemerkenswert, dass Z in der Formel (13) mit der chemischen Valenz des Metalles übereinstimmt, wodurch festgestellt wird, dass die fraglichen Elektronen in den Valenzelektronen des Metalles bestehen.

§ 4. Die Zahl der Valenzelektronen[2]).

Man kann die Anzahl p der äussersten Elektronen eines Atoms berechnen mit Hilfe des Refraktionsäquivalentes R_D für Natriumlicht und des Dispersionsäquivalentes δ nach der Formel[3])

$$p = C \cdot \frac{R_D^2}{\delta}, \tag{15}$$

wo C eine Konstante ist. Da das Wasserstoffatom nur ein Elektron besitzt, weshalb $p = 1$, so lässt sich die Konstante C berechnen, wenn R_D und δ für Wasserstoff bekannt sind. In der folgenden Tabelle werden die nach dieser Formel berechneten p-Werte nebst den für die Berechnung erforderlichen Atomrefraktionen und Atomdispersionen nach Eisenlohr[4]) angeführt. v bezeichnet die positive Valenz des Atoms nach Abegg. Z hat dieselbe Bedeutung wie früher [vgl. Formel (6)].

[1]) J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **52**, 440 (1894); **55**, 684 (1895); **61**, 445 (1897); R. Pohl, Verh. d. d. Physik. Ges. **11**, 339, 609, 715 (1909); R. Pohl und E. Pringsheim, Journ. de Physique (5) **4**, 525 (1914).

[2]) Vgl. P. Drude, Ann. d. Physik (4) **14**, 677 (1904).

[3]) Wegen der Herleitung dieser Formel siehe J. A. Wasastjerna, Acta Soc. Scient. Fennicae **50**, No. 2, S. 20 (1920).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 585 (1910).

	R_D	$\delta_{\gamma a}$	p	Z	v
H	1·100	0·029	1·0	1·0	1
C	2·418	0·056	2·5	3·0	4
Hydroxyl O.	1·525	0·015	3·7	3·5	4·2	6
Äther O . .	1·643	0·019	3·4			
Cl	5·967	0·168	5·1			
Br	8·865	0·340	5·5	5·6	4·7	7
J	13·900	0·775	6·0			

In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass die Zahl der äussersten Valenzelektronen keineswegs mit der positiven Valenz nach Abegg zusammenzufallen braucht. So ist nach einer Zusammenstellung bei St. Loria[1]) $p = 2$ für H_2, 4 für O_2, 6 für N_2, 8 für CO_2, 4 für CO usw. Der Zusammenhang mit der Valenz ist jedoch augenscheinlich. Der höhere p-Wert, den der Sauerstoff in der obigen Tabelle aufweist, dürfte sich auf konstitutive Ursachen zurückführen lassen. Es ist also kaum wahrscheinlich, dass die Zahl der Valenzelektronen für den Sauerstoff der Hydroxylgruppe grösser als 2 ist, während man vermuten darf, dass er für die Halogene von Cl ab sicher $= 7$ sein wird.

Die nahe Übereinstimmung zwischen p und Z ist speziell bemerkenswert im Hinblick darauf, dass unsere Dispersionsformel (6) durch eine weitere Vereinfachung, nämlich durch Weglassung des Faktors $\left(\frac{Z}{a}\right)$ im Nenner, zu dem Schlusse $p = Z$ und nicht $p = v$ führen würde. Mit Rücksicht hierauf und da durch diese Vereinfachung kein anderes von den Resultaten der klassischen Dispersionstheorie aufs Spiel gesetzt wird, bedienen wir uns im folgenden der Formel

$$R = N \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi\varrho^3}{1 - \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^2}. \tag{16}$$

Um auch die inneren Elektronensysteme berücksichtigen zu können, erweitern wir sie jedoch gemäss den Resultaten der klassischen Theorie. Wir finden demnach für ein Atom

$$R = N \cdot \sum \frac{V_h}{1 - \left(\frac{\nu}{\nu_h}\right)^2}, \tag{17}$$

[1]) Die Lichtbrechung in Gasen, Sammlung Vieweg, Nr. 4, Braunschweig 1914. Vgl. A. Sommerfeld, Elster-Geitel-Festschrift, S. 549, Braunschweig 1915, Friedr. Vieweg & Sohn. Ann. d. Physik (4) **53**, 497 (1917).

wo die Quantitäten V_h die Volumina der verschiedenen konzentrischen Kugeln bezeichnen, auf denen sich die verschiedenen Elektronensysteme befinden.

§ 5. Die Abhängigkeit des Atomvolumens und der Atomrefraktion von der elektrischen Ladungssumme des Atoms.

Wir wollen jetzt zu berechnen versuchen, welche Veränderung des Atomvolumens eine negative Ladung von s Elementarquanten herbeiführt. Wir müssen annehmen, dass der Valenzelektronenring dadurch einen Zuschuss von s Elektronen erhält. In dem ungeladenen Atom sei die Zahl der Valenzelektronen p. Im übrigen kennzeichnen wir alle Quantitäten, die sich auf das ungeladene Atom beziehen, durch den Index a und diejenigen, die sich auf das geladene Atom oder das Ion beziehen, durch den Index i. Winkelgeschwindigkeit $= \omega$ und Radius $= \varrho$. Indem wir die Anziehungskraft des Kernes gleich der Masse des Elektrons, multipliziert mit der Beschleunigung gegen den Mittelpunkt setzen, erhalten wir die klassische Gleichung

$$m\omega^2\varrho = \frac{Ze^2}{\varrho^2}; \tag{18}$$

wir dürfen annehmen, dass alle Valenzelektronen eines Atoms unabhängig davon, ob sie in demselben Ring oder in verschiedenen konzentrischen Ringen schwingen, zu derselben Quantenzahl gehören. Es liegt nahe, die Annahme dahin zu erweitern, dass die Valenzelektronen auch im Ion zu derselben Quantenzahl wie im Atom gehören. Mathematisch besagt dies, dass das Rotationsmoment der Elektronen unverändert bleibt. Folglich ist

$$m\varrho_a^2\omega_a = m\varrho_i^2\omega_i \tag{19}$$

und nach (18) und (19)

$$\frac{\varrho_i}{\varrho_a} = \frac{Z_a}{Z_i} \tag{20}$$

und mithin die gewünschte Beziehung zwischen V_i, V_a, p und s

$$V_i = V_a \cdot [f(p, s)]^3, \tag{21}$$

wo, wie man leicht findet[1]),

$$f(p, s) = \left(p - \frac{1}{4}\sum_{k=1}^{p-1}\frac{1}{\sin\frac{\pi k}{p}}\right) : \left(p - \frac{1}{4}\sum_{k=1}^{p+s-1}\frac{1}{\sin\frac{\pi k}{p+s}}\right). \tag{22}$$

[1]) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 1. Aufl., S. 82, Braunschweig 1919, Friedr. Vieweg & Sohn.

Die komplanare Anordnung mit kreisförmigen Bahnen kann zweifelsohne nur als Hilfshypothese betrachtet werden. Da diese selbe Hypothese bei verschiedenen Berechnungen mit Erfolg angewandt worden ist, lässt uns dies indes vermuten, dass die gesuchte Beziehung (21) formell in dieser Weise berechnet werden kann.

Es hat sich gezeigt, dass man unabhängig von der Säure stets denselben Wert für die Atomrefraktion eines Metalles erhält, wenn man sie so berechnet, dass man von der Molekularrefraktion für gelöste organische Metallsalze die mit Hilfe der Atomrefraktionen für die organogenen Elemente berechnete Refraktion des Säurerestes subtrahiert. Es ist klar, dass die so erhaltene Quantität weder das Volumen des Metallatoms noch das des Metallions bezeichnet, weil der Säurerest, da er als Ion auftritt, infolge der erhaltenen Ladung eine Volumveränderung erlitten hat, die in der Berechnung vernachlässigt worden ist. Die erwähnte Erfahrung enthält jedoch eine wichtige Tatsache, nämlich die, dass die Volumveränderung einer Karbonsäure durch die Karboxylgruppe bestimmt wird und von den übrigen Atomen der Säure und ihrer Konfiguration unabhängig ist. Somit sind wir berechtigt, die Ladung und die Volumveränderung als an dem Hydroxylsauerstoff lokalisiert zu betrachten, was mit der auf elektrochemischer Grundlage beruhenden Auffassung von der Lage der Ladung im Molekül in vollem Einklang steht.

Die mit Hilfe der Gleichungen (21) und (22) ausgeführte Berechnung der Refraktionsäquivalente für Cl' und $-CO.O'$ ergibt[1]), wenn wir $p_{Cl}=7$ und $p_O=2$ annehmen, das folgende Resultat:

$$Cl' = Cl + 2{\cdot}36, \tag{23}$$

$$-CO.O' = -CO.O + 1{\cdot}76. \tag{24}$$

Es ist zu beachten, dass die so erhaltenen Werte für die Ionen als Minimumwerte anzusehen sind, wenn es sich um Refraktionsäquivalente für endliche Wellenlängen handelt, weil die Dispersionszunahme bei der Ionenbildung nicht berücksichtigt worden ist.

Wir sind in der Lage, die Richtigkeit der Gleichungen (23) und (24) in ausgezeichneter Weise zu prüfen. Wenn, wie es bisher geschehen ist, dem negativen Ion eines organischen Salzes derselbe Refraktionswert zugeschrieben wird, der aus den Atomrefraktionen für den ungeladenen Säurerest berechnet wird, so erhält man nach der Formel (24)

[1]) Siehe des näheren J. A. Wasastjerna, Acta Soc. Scient. Fennicae **50**, No. 2, S. 31 (1920).

für das Metallion einen Wert, der um 1·76 Einheiten zu gross ist. Subtrahiert man diesen scheinbaren Wert für die Refraktion des Metallions von dem experimentell bestimmten Wert für das Metallchlorid, so ergibt sich für die Refraktion des Chlorions ein Wert, der um 1·76 Einheiten zu klein ist, also nach (23) ein Wert, der um 0·60 Einheiten grösser ist als die Atomrefraktion für Chlor.

Nach Le Blanc[1]) ist die scheinbare Refraktion für das *Na*-Ion = 2·69, während aus den Untersuchungen von Chénevau[2]) hervorgeht, dass die Molekularrefraktion für dissoziiertes $NaCl = 9{\cdot}17$ ist. Wir finden mithin für das Chlorion den scheinbaren Wert 6·48, oder mit anderen Worten einen Wert, der genau um 0·60 Einheiten grösser ist als die Atomrefraktion für Chlor[3]). Es ist zu betonen, dass diese genaue Übereinstimmung im Hinblick auf die Grösse der möglichen experimentellen Fehler als ein Zufall zu betrachten ist. Aus unserer Berechnung folgt jedoch, dass zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Resultat kein nennenswerter Unterschied bestehen kann. Dadurch ist eine früher unbegreifliche Tatsache quantitativ erklärt.

Die Formeln (23) und (24) führen indes zu weiteren und ausserordentlich wichtigen Schlüssen. Da das Wasserstoffatom, dessen Atomrefraktion 1·100 ist, aus einem Kern besteht, um den nur ein Elektron kreist, ist mithin das Volumen und der Refraktionswert für das Wasserstoffion gleich Null. Wenn eine Karbonsäure dissoziiert wird, muss also ihre Molekularrefraktion nach der Gleichung (24) um 0·66 zunehmen. Da Le Blanc[4]) für schwache, einfach konstituierte Karbonsäuren in bezug auf die Differenz zwischen den Molekularrefraktionen des *Na*-Salzes und der Säure folgende Werte findet:

Ameisensäure	1·58	Mittel $\Delta = 1{\cdot}59$,
Essigsäure	1·60	
Glykolsäure	1·61	
Propionsäure	1·56	
Äthylidenmilchsäure . .	1·60	

muss sich nach der Theorie diese Differenz Δ für stärkere Karbonsäuren mit wachsendem Dissoziationsgrad dem Werte $1{\cdot}59 - 0{\cdot}66 = 0{\cdot}93$ nähern. Le Blanc findet für die praktisch genommen noch vollständig

[1]) M. Le Blanc und P. Rohland, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 261 (1896).

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. (8) **12**, 299 (1907).

[3]) Die Atomrefraktion für *Cl* in Gasform ist 5·78 und für *Cl* in organischen Verbindungen 5·98. Den Berechnungen ist der Mittelwert 5·88 zugrunde gelegt worden.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 261 (1896).

undissoziierte Monochloressigsäure $\Delta = 1{\cdot}60$, dagegen für die Dichloressigsäure $\Delta = 1{\cdot}34$, für die Trichloressigsäure $\Delta = 1{\cdot}16$ und für die Trichlorbuttersäure $\Delta = 0{\cdot}95$. Dieses Ergebnis Le Blancs, welches verschiedene Autoren vergebens wegzuerklären versucht haben, ist mithin ebenfalls theoretisch erklärt.

Die Molekularrefraktion, die die Salzsäure in Lösung aufweist, bietet die schliessliche Kontrolle der Gleichung (23). Wir berechnen theoretisch für die dissoziierte Salzsäure folgenden Wert:

$$\begin{aligned} H' &= 0{\cdot}00 \\ Cl' &> 8{\cdot}24 = (5{\cdot}88 + 2{\cdot}36) \\ \hline [H' + Cl'] &> 8{\cdot}24. \end{aligned}$$

Chéneveau[1]) findet für die konzentrierteste von ihm untersuchte Salzsäurelösung die Molekularrefraktion 8·23. Le Blanc[2]) hat den Wert 8·30 und Zecchini[3]) den Wert 8·26 erhalten. Der richtige Wert (8·45) ergibt sich aus § 8 der vorliegenden Arbeit. Die Theorie wird also auch in diesem Punkt bestätigt.

§ 6. Die Resultate der experimentellen Untersuchungen.

Da frühere Arbeiten über die optischen Eigenschaften von Lösungen zu sehr widersprechenden Resultaten geführt hatten, habe ich auf diesem Gebiete eingehende experimentelle Untersuchungen angestellt[4]). Le Blanc hat, wie früher hervorgehoben, eine Veränderung der Molekularrefraktion gelöster organischer Säuren bei variierendem Dissoziationsgrad konstatieren können. Es ist mir gelungen, sein Resultat in § 5 dieses Aufsatzes theoretisch zu erklären. Die Salzsäure weist in Lösung eine völlig andere Molekularrefraktion auf als in Gasform. Auch dieses Resultat hat seine Erklärung gefunden.

Im Gegensatz hierzu sind die meisten Forscher zu dem Schluss gekommen, dass die Dissoziation nicht auf die Molekularrefraktion einwirke, so z. B. Chéneveau, doch haben die Untersuchungen gleichzeitig zu dem Ergebnis geführt, dass die Molekularrefraktion in Lösung keine streng additive Eigenschaft ist. Dies scheint einen direkten Widerspruch einzuschliessen.

Bei meinen Untersuchungen ist besonderes Gewicht auf die Darstellung möglichst reiner Substanzen und auf die genaue Feststellung

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. (8) **12**, 214 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 261 (1896).
[3]) Gazzetta Chimica Italiana **35**, II, 65 (1905).
[4]) J. A. Wasastjerna, Acta Soc. Scient. Fennicae **50**, No. 2, S. 47 (1920).

der Konzentrationen der Lösungen gelegt worden. Dies hat zu einer bedeutend grösseren Genauigkeit der erhaltenen Refraktionsäquivalente geführt. Ferner sind eine grosse Anzahl Bestimmungen für jedes Salz bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen sowie für verschiedene Wellenlängen gemacht worden. Schliesslich wurden die Resultate durch einen für den speziellen Zweck ausgearbeiteten Wahrscheinlichkeitskalkül zusammengefasst. Ohne mich hier bei den übrigen Resultaten der Arbeit aufzuhalten[1]), hebe ich nur das in diesem Zusammenhang Wichtigste hervor, und zwar:

1. dass die Molekularrefraktion bei niedrigeren Konzentrationen nicht additiv ist,

2. dass aber, wenn man auf Grund der experimentell bestimmten Molekularrefraktionen für gelöste organische Salze, z. B. Kaliumsalze, durch Subtraktion des berechneten Refraktionsäquivalentes des Säurerestes die scheinbare Refraktion für Kalium (*Na*-Licht) berechnet, der erhaltene Wert aller untersuchten Salze mit zunehmender Konzentration gegen $R_K = 4{\cdot}70$ für $p = 100\,\%$ konvergiert. Die scheinbare Dispersion[2]) ist $(H_\beta - H_\alpha) = 0{\cdot}11$.

§ 7. Der Bau der Moleküle der Elektrolyte.

Da, wie ich am Schluss des vorhergehenden Paragraphen hervorgehoben habe, die Molekularrefraktion für gelöste Salze im allgemeinen eine Funktion der Konzentration, im allgemeinen also $\frac{\partial R}{\partial p} \pm 0$ ist, gilt es zunächst, zu untersuchen, ob die erwähnte Tatsache als eine direkte Folge der Dissoziation zu betrachten ist oder nicht. Die beobachteten Abweichungen sind nicht grösser als die Abweichungen, die für gelöste Nichtelektrolyte auftreten. Man hat infolgedessen keinen Anlass, diese Abweichungen a priori als eine Folge der Dissoziation zu betrachten.

Wenn die Ursache der Ungleichung $\frac{\partial R}{\partial p} \pm 0$ gleichwohl in einem Übergang eines Elektrons aus einer Bahn in eine andere zu suchen wäre, würden die Kurven für R_K gegen einen Punkt

$$(p = 0,\ R_K = R_{K'} + \text{const.})$$

konvergieren. In Wirklichkeit ist dies nicht der Fall. Die Kurven für R_K konvergieren im Gegenteil, wie früher hervorgehoben wurde,

[1]) Diese sind z. B. zusammengefasst in Chem. Zentralbl. III, 758 (1921) und in Phys. Ber. **2**, 1012 (1921).

[2]) In dem Referat des Zentralblattes ist die Dispersion infolge eines Druckfehlers unrichtig mit $(H_\beta - H_\gamma)$ bezeichnet. Es ist wie oben $(H_\beta - H_\alpha)$ zu lesen.

gegen einen Punkt ($p = 100$, $R_K = 4{\cdot}70$). Hieraus folgt, dass eine direkte Einwirkung der Dissoziation ausgeschlossen ist, was indes nicht hindert, dass die Ungleichung $\frac{\delta R}{\delta p} \pm 0$, wenigstens teilweise, indirekt durch die Dissoziation, z. B. durch die Hydratation der Ionen und die Assoziation undissoziierter Moleküle bedingt sein kann. Die oben referierten Verhältnisse können auf verschiedene Weise erklärt werden. Entweder sind die Ionen in den Molekülen der Salze fertig gebildet oder die Abnahme des Refraktionswertes für Kalium, die im Zusammenhang mit dem Übergang des Atoms in Ionenform auftritt, ist identisch mit der Zunahme der Molekularrefraktion, welche die Karboxylgruppe erfährt, wenn sie einen Zuschuss von einem Elektron erhält. Die letzterwähnte Zunahme kann indes unter keinen Umständen gleich der Differenz zwischen der Refraktion des Chlorions und des Chloratoms sein. Wenn also die Ionen nicht in den Molekülen der gelösten Salze fertig gebildet wären, würde nach dem Obigen die Molekularrefraktion für *KCl* nicht von der Konzentration unabhängig sein können, was jedoch nach genauen Untersuchungen des Verfassers der Fall ist.

Die gefundene Molekularrefraktion für *KCl* in Lösung ist als die Summe der Ionenrefraktionen für *K* und *Cl* zu betrachten, denn diese Molekularrefraktion stimmt durchaus mit dem Wert für die obenerwähnte Quantität überein, der für das kristallisierte Salz bestimmt worden ist, in dem die Ionen bekanntlich fertig gebildet und mit den Ionen in einer Lösung identisch sind. Da für die gelösten *K*- und *Na*-Salze derselben Säure stets praktisch genommen dieselbe Differenz auftritt, nämlich im Mittel 2·055 (nach der Lorenz-Lorentzschen Formel), so darf man also mit Bestimmtheit annehmen, dass diese Differenz den Unterschied zwischen den Ionenrefraktionen für $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ darstellt.

Träte bei der Bildung des undissoziierten Moleküls eine Ausgleichung der Ladungen ein, so würde sich indes die Differenz $K - Na$ verändern. Dies folgt aus der Tatsache, dass die Bahnradien und Frequenzzahlen der Valenzelektronen für die *K*- und *Na*-Atome nicht identisch sind, was aus den früheren Ausführungen über den photoelektrischen Effekt hervorgeht. Dieselbe Differenz ($K - Na$) tritt jedoch auch für $p = 100\%$, also für undissoziierte Moleküle auf[1]). Man

[1]) Wenn hier von Molekularrefraktionen für $p = 100\%$ gesprochen wird, sind die mit Hilfe der experimentell bestimmten Kurven $R = f(p)$ extrapolierten Werte für $p = 100$ gemeint.

kommt mithin zu dem Schluss, dass die Ionen in dem undissoziierten Molekül fertig gebildet sind.

Zu demselben Resultat gelangt man auch durch eine andere Überlegung. Nimmt man an, dass das undissoziierte Molekül in derselben Weise wie z. B. das Molekül eines organischen Nichtelektrolyten gebaut sei und dass mithin die Molekularrefraktion additiv von den Atomrefraktionen zusammengesetzt werde, so folgt, dass der Wert 4·70, der für die Atomrefraktion des Kaliums erhalten worden ist, die tatsächliche Atomrefraktion darstellt. Da die Molekularrefraktion für *KCl* unabhängig von der Konzentration = 11·27 ist, muss also die Differenz 11·27 — 4·70 = 6·57 die Atomrefraktion für Chlor sein. Die Atomrefraktion für Chlor liegt indes sicher unter 6.

Eine ganz andere Übereinstimmung zwischen Theorie und Tatsachen gewinnt man, wenn man annimmt, dass die Ionen in dem undissoziierten Molekül fertig gebildet sind. Aus dieser Annahme folgt erstens, dass die Abweichungen der scheinbaren Atomrefraktion von 4·70 für Kalium bei niedrigeren Konzentrationen nicht eine direkte Folge der Dissoziation sind, und weiter, dass, wenn man die Summe der Ionenrefraktionen bestimmen will, nicht stark verdünnte, sondern möglichst stark konzentrierte Lösungen untersucht werden müssen. So kann man voraussehen, dass die Molekularrefraktion für ein Salz in Lösung sich mit zunehmender Konzentration der Molekularrefraktion für das Salz in fester Form nähert, was mit den Ergebnissen experimenteller Untersuchungen übereinstimmt.

Das Refraktionsäquivalent für das Chlorion hat den Wert 8·45. Die tatsächliche Ionenrefraktion für Kalium wäre alsdann 11·27 — 8·45 = 2·82 und die für Natrium 2·82 — 2·05 = 0·77. Daraus kann ich den Schluss ziehen, dass die Gruppe — *CO* . *O* beim Übergang in die Ionenform ihre Refraktion um 4·70 — 2·82 = 1·88 erhöht.

Da jedoch schwache Elektrolyte existieren, die gleichzeitig als Säuren und als Basen auftreten, so wird man zu der Annahme gezwungen, dass die Ionen in den Molekülen der schwachen Elektrolyte nicht fertig gebildet sind. Die Differenz zwischen dem Refraktionsvermögen des *Na*-Salzes einer starken Säure und der Molekularrefraktion der Säure selbst ist natürlich gleich der Ionenrefraktion für *Na*, weil die Ionenrefraktion für Wasserstoff gleich Null sein muss. Diese Differenz ist mithin = 0·77. Für eine schwache Säure muss die Refraktion für die Gruppe *CO* . *O'* mit dem Verlust der Ladung um 1·88 sinken, während die Refraktion 1·10 des Wasserstoffatoms als neue positive Quantität auftritt. Die Abnahme der Molekularrefraktion der

Säure ist also = 0·78, und die Differenz zwischen den Molekularrefraktionen des *Na*-Salzes und der schwachen Säure muss folglich den Wert 1·55 erreichen.

Ich betone, dass diese Schlüsse auf das Refraktionsvermögen schwacher und starker Säuren, welche durch die Erfahrung völlig bestätigt worden sind, eine direkte Folge rein experimenteller Resultate sind, kombiniert mit der Annahme, dass die Ionen in den Molekülen der starken Elektrolyte fertig gebildet vorliegen.

Schliesslich will ich daran erinnern, dass ich in § 5 eine theoretische Deutung der nach der obigen Annahme vorhandenen Differenzen gegeben habe:

$$\text{Exp.} \begin{cases} Cl' - Cl = 2{\cdot}57 \\ CO\,.\,O' - CO\,.\,O = 1{\cdot}88 \end{cases} \qquad \text{Theor.} \begin{cases} Cl' - Cl > 2{\cdot}36 \\ CO\,.\,O' - CO\,.\,O > 1{\cdot}76. \end{cases}$$

Durch die oben ausgesprochene Annahme erklärt sich schliesslich auch die früher unbegreifliche Tatsache, dass die Salzsäure in konzentrierter Lösung nicht die berechnete Molekularrefraktion

$$H + Cl = 1{\cdot}1 + 5{\cdot}9 = 7{\cdot}0,$$

sondern den Wert 8·3 aufweist. Wird jedoch die Salzsäure in verschiedenen Lösungsmitteln mit abnehmender Dielektrizitätskonstante gelöst, so sinkt die Molekularrefraktion monoton und nähert sich dem Wert, den *HCl* in Gasform zeigt und der in befriedigender Weise mit dem für das unpolarisierte Molekül berechneten Wert übereinstimmt.

Man könnte einwenden, dass die Salzsäure in Gasform Absorptionslinien im Ultraroten aufweise. Damit ist jedoch durchaus nicht bewiesen, dass die Ionen fertig gebildet wären, wenn wir darunter die Art von Ionen verstehen, die in einer Salzlösung auftreten. Vielmehr gibt sich durch die erwähnte Absorption nur eine asymmetrische Verteilung der Ladungen zu erkennen.

Nach der hier entwickelten Theorie kann man weiter voraussehen:

dass die Molekularrefraktion für gelöste Salze nicht in nennenswert höherem Grade von der Konzentration abhängig ist als die Molekularrefraktion für gelöste Nichtelektrolyte;

dass die Differenz zwischen den Molekularrefraktionen der Bromide und Chloride sowie der Jodide und Bromide für schwache Elektrolyte andere und kleinere Werte annimmt als für starke Elektrolyte;

dass die Natur und die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels die Molekularrefraktion der Elektrolyte im allgemeinen nicht in nennenswert höherem Grade beeinflusst als die Molekularrefraktion von Nichtelektrolyten;

dass aber in gewissen Fällen eine tiefgreifende Veränderung des Molekülbaues eintreten kann, die eine starke Verschiebung der Molekularrefraktion herbeiführt.

Alle diese Schlussfolgerungen stellen von altersher bekannte experimentelle Tatsachen dar.

Die Richtigkeit der hier dargelegten Hypothese vorausgesetzt, sieht man schliesslich ein, dass die Dispersion für Kalium, also die Dispersion für das K-Ion, das der Valenzelektronen entbehrt, annähernd gleich Null ist. Indem ich mich auf die Formel (16) stütze, finde ich durch eine einfache Rechnung, dass die Dispersion δ_i für ein negatives, einatomiges Ion ausgedrückt werden kann durch die Gleichung

$$\delta_i = \delta_a \cdot [f(p, s)]^7,$$

wo δ_a = der Dispersion für das ungeladene Atom ist und wo $f(p, s)$ dieselbe Bedeutung wie in der Formel (21) hat. Für das Chlorion erhalte ich auf dieselbe Weise

$$\delta_i = 0{\cdot}107 \cdot 2{\cdot}19 = 0{\cdot}234,$$

während die Dispersion für KCl, direkt aus den Refraktionswerten für KCl bestimmt und aus $NaCl$ berechnet[1]), im Mittel den Wert 0·254 erhält. Man findet also für das K-Ion die Dispersion + 0·02. Die früher gefundene Atomdispersion für K in organischen Salzen ist also, wie man erwarten konnte, scheinbar, indem der grösste Teil dieser Dispersion (0·11), nämlich 0·09, eine durch die negative Ladung verursachte Steigerung der Dispersion der Karboxylgruppe darstellt.

Der Übergang zwischen starken und schwachen Elektrolyten führt notwendigerweise zu der Vorstellung, dass ein Elektrolytenmolekül in zwei Modifikationen existieren kann, von denen die eine aus ungeladenen, die andere aus geladenen Atomen oder Atomgruppen besteht. Wenn ein Molekül in der letzteren Modifikation vorhanden ist, kann es sich in einem Medium mit hinreichend hoher Dielektrizitätskonstante in Ionen spalten. Zwischen diesen Modifikationen besteht ein Gleichgewichtszustand, der für ausgeprägt schwache Elektrolyte stark nach der einen, für typisch starke Elektrolyte stark nach der anderen Richtung verschoben ist[2]).

---

[1]) Nach der Gleichung $\delta_{KCl} = \delta_{NaCl} + \delta_{K^+} - \delta_{Na^+}$.

[2]) Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die Auffassung des Baues der Elektrolyte, zu der wir so gelangt sind, sehr nahe mit der Anschauung zusammenfällt, die Jnanendra Chandra Ghosh seinen schönen Untersuchungen über die Eigenschaften der Elektrolyte zugrunde gelegt hat, wodurch es ihm speziell gelungen ist, die sog. Dissoziationsanomalie für starke Elektrolyte zu erklären. Es erscheint mir sehr erfreu-

Ich erinnere daran, dass das Refraktionsvermögen eines Atoms oder einer Atomgruppe, wenn sie Elektronen verlieren oder aufnehmen, eine erhebliche Veränderung erfährt, und speziell, dass das Refraktionsäquivalent des Wasserstoffions gleich Null gesetzt werden kann, da dem Wasserstoffion ja Elektronen fehlen.

Die Methode, die Refraktionsäquivalente der Metallionen zu bestimmen, ist damit gegeben. Von der Molekularrefraktion eines Salzes einer starken Säure wird die Molekularrefraktion der Säure subtrahiert. Der gefundene Rest stellt die Ionenrefraktion des Metalles dar. Die Molekularrefraktionen müssen in Lösungen bestimmt werden, die nicht zu stark verdünnt sein dürfen, weil bei stark verdünnten Lösungen bedeutende Störungen auftreten.

§ 8. Die Refraktionsäquivalente der Ionen und der Bau der Atome.

C. Cuthbertson[1]) hat nachgewiesen, dass in den Familien V (*N*), VI (*O*), VII (*F*) und VIII (*He*) des periodischen Systems die Atomrefraktionen der gasförmigen Elemente mit steigendem Atomgewicht nach demselben bestimmten Gesetz zunehmen. Numerieren wir die Horizontalreihen des periodischen Systems, angefangen mit 1 für die Wasserstoff-Helium-Reihe, so steigt die Atomrefraktion in der Weise an, dass, wenn in einer bestimmten Familie das Element in der zweiten Horizontalreihe als Einheit genommen wird (z. B. Neon), die Atomrefraktion für das Element in der dritten Reihe (hier Argon) 4 Einheiten, für das Element in der fünften Reihe (Krypton) 6 Einheiten und für das Element in der siebenten Reihe (Xenon) 10 Einheiten beträgt. Diese Gesetzmässigkeit muss auf einer gesetzmässigen Veränderung der äussersten Elektronenbahnen der Atome beruhen, und diese Veränderung ist also, wie sich zeigt, unabhängig davon, in welcher Familie des periodischen Systems sich die betreffenden Atome befinden. Für die Ionen der einwertigen Alkalimetalle und für die zweiwertigen Erdalkalimetallionen, welche sich nach Kossel[2]) von den Edelgasen nur

lich, dass damit Herr Ghosh und ich auf völlig verschiedenen Wegen zu praktisch übereinstimmenden Resultaten gekommen sind. Ich erlaube mir, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. W. Biltz meinen Dank auszusprechen, der meine Aufmerksamkeit auf die Abhandlungen von Herrn Ghosh gelenkt hat, welche mir leider entgangen waren, weshalb ich sie in meinen früheren Arbeiten nicht habe zitieren können. Sie sind erschienen in Journ. Chem. Soc. London **113**, 449, 627, 707, 790 (1918) und zusammengefasst in Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 211 (1921).

[1]) Vgl. auch St. Loria, Die Lichtbrechung in Gasen. Sammlung Vieweg, Heft 4, S. 75. Braunschweig 1914.

[2]) Ann. d. Physik **49**, 229 (1916).

durch eine Vermehrung der Kernladung um 1 bzw. 2 Elementarquanten unterscheiden, dürfen wir mithin erwarten, dass dieselbe Gesetzmässigkeit des Atombaues bewahrt bleibt, wobei jedoch, da ja für die Ionen das äusserste Elektronensystem sozusagen das für die vorhergehende Horizontalreihe charakteristische System darstellt, die Zahlenreihe im Verhältnis zur Nummer der Horizontalreihe um einen Schritt nach dem zunehmenden Atomgewicht hin verschoben sein muss. Tritt andererseits diese Zahlenserie tatsächlich in der erwähnten Weise verschoben auf, so folgt daraus, menschlich gesehen, mit Bestimmtheit, dass das Elektronensystem in den Alkalimetallatomen durch ein äusseres Elektron und das Elektronensystem in den Erdalkimetallen durch zwei äussere Elektronen charakterisiert wird, während das innere System mit dem vollbesetzten Elektronensystem identisch ist, welches sich Schritt für Schritt im Verlauf der vorhergehenden Horizontalreihe gebildet hat.

Die folgende Berechnung der Refraktionsäquivalente der Ionen[1]) stützt sich auf die in § 7 entwickelte Theorie über den Bau der Moleküle der starken Elektrolyte und ist nach den Prinzipien ausgeführt, die am Schluss desselben Paragraphen ausgesprochen worden sind. Der Konsequenz halber stütze ich mich durchgehends auf eine von Dinkhauser[2]) veröffentlichte Zusammenstellung. Die angeführten Ziffern bezeichnen die Molekularrefraktionen, berechnet nach der Lorenz-Lorentzschen Formel aus den Messungsresultaten für $^1/_1$-normale wässrige Lösungen. Ich notiere zuerst die Werte $HCl = 8{\cdot}45$, $HNO_3 = 10{\cdot}43$, $H_2SO_4 = 13{\cdot}42$. Weiter findet man

$$\left.\begin{aligned} NaCl - HCl &= 0{\cdot}74 \\ NaNO_3 - HNO_3 &= 0{\cdot}76 \\ {}^1/_2\,Na_2SO_4 - {}^1/_2\,H_2SO_4 &= 0{\cdot}71 \end{aligned}\right\} \quad Na' = 0{\cdot}74,$$

$$\left.\begin{aligned} KCl - HCl &= 2{\cdot}85 \\ KNO_3 - HNO_3 &= 2{\cdot}80 \\ {}^1/_2\,K_2SO_4 - {}^1/_2\,H_2SO_4 &= 2{\cdot}89 \end{aligned}\right\} \quad K' = 2{\cdot}85.$$

Da also die Ionenrefraktion für K' bestimmt ist, kann die Äquivalent-

[1]) J. A. Wasastjerna: Översikt av Finska Vet. Soc. s. Förh. **63** A, Nr. 4 (1920/21). Prof. Dr. W. Biltz hat, wie er mir gütigst mitteilt, unabhängig von mir die Frage in einem Vortrag behandelt, wiewohl aus einem etwas anderen Gesichtspunkt. Der Vortrag dürfte noch nicht im Druck erschienen sein.

[2]) Wiener Sitzungsber. **114**, 2 A, 1001 (1905), insbesondere Tab. VII b, S. 1064.

refraktion für $^1/_2 SeO_4''$ bei dem Bekanntsein der Molekularrefraktion von $K_2SeO_4 = 2 \times 11{\cdot}78$ einfach berechnet werden. Man findet mithin $^1/_2 SeO_4'' = 8{\cdot}93$. Dies ist von Bedeutung, weil Rb' und Cs' als Selenate bestimmt sind.

$$\left.\begin{aligned} RbCl - HCl &= 4{\cdot}56 \\ {}^1/_2 Rb_2SeO_4 - {}^1/_2 H_2SeO_4 &= 4{\cdot}26 \end{aligned}\right\} \quad Rb' = 4{\cdot}41,$$

$$\left.\begin{aligned} CsNO_3 - HNO_3 &= 7{\cdot}65 \\ {}^1/_2 Cs_2SeO_4 - {}^1/_2 H_2SeO_4 &= 7{\cdot}07 \end{aligned}\right\} \quad Cs' = 7{\cdot}36.$$

Setzt man die für die Familie und die Gruppe charakteristische Einheit $= 0{\cdot}73$, so findet man $Na' = 1{\cdot}01$, $K' = 3{\cdot}90$, $Rb' = 6{\cdot}04$, $Cs' = 10{\cdot}08$, eine Zahlenreihe, die mit erstaunlicher Präzision mit der erwarteten Reihe 1, 4, 6, 10 übereinstimmt. Für die Erdakalimetalle gelten folgende Ziffern.

$$\left.\begin{aligned} CaCl_2 - 2\,HCl &= 2{\cdot}38 \\ Ca(NO_3)_2 - 2\,HNO_3 &= 1{\cdot}60 \end{aligned}\right\} \quad Ca'' = 1{\cdot}99,$$

$$\left.\begin{aligned} SrCl_2 - 2\,HCl &= 3{\cdot}22 \\ Sr(NO_3)_2 - 2\,HNO_3 &= 3{\cdot}22 \end{aligned}\right\} \quad Sr'' = 3{\cdot}22,$$

$$\left.\begin{aligned} BaCl_2 - 2\,HCl &= 5{\cdot}50 \\ Ba(NO_3)_2 - 2\,HNO_3 &= 4{\cdot}98 \end{aligned}\right\} \quad Ba'' = 5{\cdot}24.$$

Magnesium ist aus der Reihe weggelassen, weil die *Mg*-Salze hydrolysiert sind und daher für die Ionenrefraktionen unrichtige Werte geben.

Setzt man die für die Familie und die Gruppe charakteristische Einheit $= 0{\cdot}52$, so findet man $Ca'' = 3{\cdot}83$, $Sr'' = 6{\cdot}19$, $Ba'' = 10{\cdot}08$. Die erwartete Reihe 4, 6, 10 tritt also wieder auf. Die Präzision, mit der sich die erhaltenen Zahlen in Cuthbertsons Regel einfügen, ist mehr als befriedigend, wenn man die Tatsache berücksichtigt, dass das Bestimmen der richtigen Ionenrefraktionen wegen der bald negativen, bald positiven Störungen, die in den Lösungen auftreten und die beim heutigen Stand der Wissenschaft nicht mathematisch in Betracht gezogen werden können, eine recht schwierige Aufgabe ist. Die erzielte Übereinstimmung, speziell für die erste Familie, zeigt deutlich, dass die angewandten Werte der Refraktionsäquivalente für die Anionen sehr annähernd richtig sind, also auch, dass das Refraktionsäquivalent von $Cl' = 8{\cdot}45$ ist. Nach dem Obigen ist die tatsächliche Ionenrefraktion des Kaliums 2.85, woraus folgt, dass die Karboxylgruppe beim

Übergang in die Ionenform ihre Refraktion um $(4{\cdot}70 - 2{\cdot}85) = 1{\cdot}85$ erhöht, während die Refraktion des Säurerestes im übrigen unverändert bleibt. Man hat Ursache, sich diese Erhöhung an den Hydroxylsauerstoff lokalisiert zu denken, weil sie für die Gruppe $CO\begin{matrix}O'\\O'\end{matrix}$ doppelt so gross erscheint wie für die Gruppe $-CO.O'$. Ich berechne jetzt das Refraktionsäquivalent für die Hydroxylgruppe in KOH und $NaOH$ (nach der oben erwähnten Tabelle von Dinkhauser).

$$\left.\begin{aligned}(Na^{\cdot} + OH') - Na^{\cdot} &= 5{\cdot}40 - 0{\cdot}74 = 4{\cdot}66\\ (K^{\cdot} + OH') - K^{\cdot} &= 7{\cdot}56 - 2{\cdot}85 = 4{\cdot}71\end{aligned}\right\} \; OH' = 4{\cdot}68.$$

Die Refraktion der ungeladenen Hydroxylgruppe würde nach Eisenlohr 2·63 sein. Das hinzugekommene Elektron hat also eine Erhöhung um 2·05 Einheiten im Gefolge, die sich, wie man zu erwarten gehabt hat, verhältnismässig unerheblich von der Erhöhung der Karboxylgruppe um 1·85 unterscheidet.

Schliesslich will ich der Frage nach der Dispersion des Kaliumions einige Worte widmen. Ich habe früher (§ 7) hervorgehoben, dass die gefundene fiktive Atomdispersion des Kaliums in KCl, nämlich 0·147, hauptsächlich von der Differenz zwischen der Dispersion des Chlorions und des Chloratoms gebildet wird, welche den berechneten Wert 0·127 hat, und dass als tatsächliches Dispersionsäquivalent des Kaliumions nur etwa 0·02 übrig bleiben muss.

Auf Grund der Tatsache, dass Cuthbertsons Regel auch auf die Ionen der Alkalimetalle ausgedehnt werden konnte, und da die erwartete Zahlenreihe um einen Schritt gegen das zunehmende Atomgewicht verschoben erscheint, können wir jedoch annehmen

$$p_{Cl'} = p_A = p_{K^{\cdot}} = p_{Ca^{\cdot\cdot}},$$

woraus nach der Formel (15) in § 4 folgt, dass die Dispersion $\delta_{K^{\cdot}}$ für das Kaliumion nach der Formel

$$\delta_{K^{\cdot}} = \delta_{Cl'} \cdot \left(\frac{R_{K^{\cdot}}}{R_{Cl'}}\right)^2 = 0{\cdot}234 \cdot \left(\frac{2{\cdot}85}{8{\cdot}45}\right)^2 = 0{\cdot}02_6$$

berechnet werden kann. Die gewonnene Auffassung wird also auch in diesem Punkt bestätigt.

§ 9. Allgemeine Betrachtungen über den Bau der Atome und Moleküle.

Nach den früheren Ausführungen hat man Ursache zu der Annahme, dass sich die Elektronenbahnen bei einer Verschiebung wie $Cl' - A - K^{\cdot} - Ca^{\cdot\cdot}$ infolge der erhöhten Anziehungskraft nach dem Zentrum hin dem Kerne nähern, während der Bau des Elektronensystems im Prinzip unverändert bleibt. Die Verschiebung des Refraktionsäquivalents gibt also ein Bild von der fortschreitenden Zusammenziehung der Bahnen, und die Kurve, auf der sich die betreffenden Refraktionsäquivalente, graphisch mit der Ordnungszahl als Abszisse dargestellt, befinden, muss mithin den Charakter einer monoton sinkenden stetigen Funktion mit positiver zweiter Ableitung haben. In der Tat erhält man die Zahlenreihe 8·45 — 4·23 — 2·85 — 2·0. Diese Zahlenreihe stellt für die Zukunft ein Faktum von einem gewissen Interesse für die Atomforschung dar, weil eine richtige und exakte Theorie des Atombaues wahrscheinlich unmittelbar eine Erklärung derselben geben kann.

In Anknüpfung an Sommerfelds bekannte schöne Arbeit über die Dispersion[1]), die auf der Annahme beruht, dass das äusserste Elektronensystem der Atome bei der Molekülbildung durchgreifende Veränderungen erleidet, will ich folgendes hervorheben.

Die additiven Eigenschaften, welche die Molekularrefraktion und das Molekularvolumen charakterisieren, deuten darauf hin, dass eine solche durchgreifende Veränderung der Elektronenbahnen bei der Molekülbildung nicht stattfindet. Man muss sich indes klarmachen, dass, da sich entsprechende Quantitäten für die isolierten Atome nicht bestimmen lassen, sondern als rein theoretische Grössen zu betrachten sind, das Problem möglicherweise komplizierter sein könnte, und dass es vielleicht richtiger sein würde, von Äquivalenten der Bindungen zwischen den Atomen zu sprechen.

Aus der vorliegenden Untersuchung geht indes hervor, dass es polarisierte Moleküle gibt, deren Molekularrefraktionen sicher als die Summe der in diesem Fall messbaren Refraktionsäquivalente der isolierten Ionen zu betrachten sind. Da die Art der Kräfte, welche die Atome in einem nichtdissoziierbaren Molekül und die Ionen in dem polarisierten Molekül eines starken Elektrolyten zusammenbinden, ohne Zweifel von gleicher Art sein muss, liegt die Folgerung nahe, dass bei

[1]) A. Sommerfeld: Elster-Geitel-Festschrift, S. 549, Braunschweig 1915, Friedr. Vieweg & Sohn, und Ann. d. Physik (4), **53**, 497 (1917).

der Molekülbildung im allgemeinen nur unbedeutende Veränderungen im Atombau eintreten, wodurch auch der distinkte Unterschied zwischen unpolarisierten und polarisierten Molekülen erklärt werden kann. Ebendarauf deutet auch die Tatsache, dass man, auf der Basis der hier entwickelten Auffassung, ausgehend von einer solchen rein theoretischen Grösse wie dem Refraktionsäquivalent für das *Cl*-Atom, direkt das Refraktionsäquivalent für das *Cl*-Ion berechnen kann.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung können folgendermassen ausgedrückt werden:

1. Das Atomvolumen ist das Volumen der um den Kern als Mittelpunkt konstruierten Kugel, auf deren Oberfläche sich das äusserste Elektronensystem des Atoms befindet. Beim Zusammenstoss zweier Atome ist der minimale Abstand der Kerne voneinander gleich der Summe der Bahnradien für das äusserste Elektronensystem der beiden Atome.

2. Ein Elektrolytenmolekül kann in zwei Modifikationen existieren, von denen die eine aus ungeladenen, die andere aus geladenen Atomen oder Atomgruppen besteht. Wenn ein Molekül in der letzteren Modifikation vorhanden ist, kann es sich in einem Medium mit hinreichend hoher Dielektrizitätskonstante in Ionen spalten. Zwischen diesen Modifikationen besteht ein Gleichgewichtszustand, der für ausgeprägt schwache Elektrolyte stark nach der einen, für typisch starke Elektrolyte stark nach der anderen Richtung verschoben ist. Die Moleküle der amphoteren Elektrolyte können mithin in drei Modifikationen auftreten. Typisch starke Elektrolyte bestehen praktisch genommen ausschliesslich aus polarisierten Molekülen.

3. Das Ergebnis 2. ermöglicht die Berechnung der realen Ionenrefraktionen. Dadurch kann die Kosselsche Theorie des Baues der Atome in einem wichtigen Punkt bewiesen werden. Aus den Resultaten der angedeuteten Berechnung folgt nämlich, dass die äusserste Elektronenschicht eines Alkalimetallatoms nur ein Elektron enthält, das bereits bei der Salzbildung zu dem dadurch negativ gewordenen Säurerest übergegangen ist, während die Erdalkalimetalle eine äusserste Elektronenschicht mit zwei Elektronen besitzen, welche bei der Salzbildung zu dem negativen Atom oder der negativen Atomgruppe übergehen. Die nächstfolgende Elektronenschicht in den Atomen der Alkalimetalle sowohl als der Erdalkalimetalle ist prinzipiell identisch mit

dem in der vorhergehenden Horizontalreihe gebildeten äussersten System, welches sich nur infolge der gesteigerten Anziehungskraft nach dem Zentrum hin dem Kern genähert hat. Dieses Resultat ist der Hauptsache nach von den theoretischen Ausführungen im § 1 dieses Aufsatzes unabhängig.

4. Bei der Bildung polarisierter Moleküle erleidet der Bau der Ionen keine grössere Veränderung, sondern die Elektronenbahnen der Ionen können der Hauptsache nach als unverändert angesehen werden.

Diese Schlussfolgerung kann wahrscheinlich auch auf unpolarisierte Moleküle und elektrisch neutrale Atome ausgedehnt werden, mit Ausnahme solcher Fälle, die wir als Doppelbindungen, dreifache Bindungen oder Ringe im Sinne Baeyers zu bezeichnen pflegen.

Helsingfors, Laboratorium für Physik und Elektrochemie der Universität.

Fraktionierte Diffusion von Joddampf.

Von

Emil Kohlweiler.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 9. 2. 22.)

1. Einleitung.

In einer früheren Arbeit[1]) konnte ich darlegen, dass die Dampfdichten von Jod, das durch 16 Tonmembranen fraktioniert worden war, kleinere Werte aufwiesen wie das gewöhnliche J (126·92), und ich hatte daraus den vorläufigen Schluss gezogen, dass im gewöhnlichen Jod mindestens zwei isotope Atomarten enthalten sind.

Da jedoch die Dumas'sche Methode der Dampfdichtebestimmung prinzipielle Fehler von rund 1% zeigte, da weiter die Differenz der Dampfdichten des gewöhnlichen und des fraktionierten Jods einen kleineren Wert aufwies als der Fehlerbetrag der Bestimmungsmethode, und da zudem bereits die Werte des Verbindungsgewichtes für gewöhnliches Jod wohl infolge Polymerisation zu hoch lagen, wurden zur Überprüfung der ersten Versuchsergebnisse die Versuche mit einer verfeinerten Apparatur und unter Anschluss einer etwas genaueren Verbindungsgewichtsbestimmung fortgesetzt.

Inzwischen hat nun F. W. Aston mit seiner sehr eleganten Methode der Massenanalyse auch das Jod untersucht, und Aston erfindet im Gegensatz zu den Ergebnissen meiner Diffusionsversuche das Jod als Reinelement mit nur einer Atomart J 127[2]), so dass auch infolge dieser Diskrepanz eine Wiederholung der Diffusionsversuche dringendes Bedürfnis wurde.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 95 (1920).

[2]) Nature **105**, 468 (1920), sowie neuerdings Phil. Mag. **42**, 141 (1921).

2. Theoretische Überlegungen zu den Diffusionsversuchen.

Theoretisch sind, nachdem Aston für das Chlor die beiden Atomarten *Cl* 35 und *Cl* 37, abgesehen von dem nicht sicher ermittelten *Cl* 39, fixiert hat, für Jod zunächst die beiden Isotopen *J* 125 und *J* 127 anzunehmen, deren exakte Atomgewichte sich aus den entsprechenden Werten der Subatome[1])

$He = 4{\cdot}000$, $X_3^{+} = 3{\cdot}001$, $H^{+} = 1{\cdot}0075$ und $e^{-} = 0{\cdot}00054$,

und unter Berücksichtigung des aus den Rutherfordschen künstlichen Atomanalysen zu errechnenden relativistischen Massenverlustes beim Zusammentritt der Subatome zu den Atomen[1]) zu 124·95 und 126·95 berechnen. Da das Mischgewicht, das experimentell ermittelte Verbindungsgewicht für Jod, sehr genau zu 126·92 ermittelt wurde, so ergibt sich, dass beim Fehlen anderer Isotopen in der gewöhnlichen Jodmischung *J* 127 stark überwiegen muss. Um trotzdem das Vorhandensein eventueller leichterer Komponenten nachweisen zu können, wurde statt mit der üblichen Methode der mehrmaligen Diffusion durch eine Membran mit einer Methode der nur einmaligen Diffusion durch mehrere Membranen[2]) unter Einhaltung einer sehr kurzen Ausströmungszeit der ersten Übergänge[2]) gearbeitet.

Die angewandte Membranenzahl betrug 131. Bei einer einmaligen Diffusion muss sich daher die leichtere Komponente *J* 125 im Verhältnis $(\sqrt{127} : \sqrt{125})^{131}$ anreichern, was das 2·83 fache ausmacht; nehmen wir dagegen den extremen Fall an, dass die beiden Atomarten *J* 125 und *J* 127 nur die Moleküle *J* 127, 127 und *J* 127, 125 bilden, so findet eine Anreicherung der hypothetischen Komponente *J* 126 um das $(\sqrt{127} : \sqrt{126})^{131}$ fache oder um das 1·68 fache statt. In beiden Fällen reicht die Feinheit der Verbindungsgewichtsbestimmungsmethode nicht aus, um die eventuelle Anreicherung einer eventuellen leichteren Komponente nachzuweisen. Dies gelingt erst, wenn zu der grossen Zahl an Membranen noch eine relativ kurze Ausströmungszeit für das diffundierte Jod tritt.

Da leichtere Partikelchen rascher diffundieren als schwerere, so muss es offenbar eine kurze Zeitspanne geben, während der hinter dem Membranenkomplex nur leichtere Moleküle austreten. Diese Zeitspanne lässt sich, wie ich bereits ausgeführt habe[2]), ermitteln. Die Diffusionsdauer der ersten ausströmenden Moleküle kann aus der sehr scharfen Farbreaktion von Schwefelkohlenstoff auf Jod experimentell

[1]) Physik. Zeitschr. **22**, 243 (1921).
[2]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 95 (1920).

festgestellt werden. Es ergaben sich 570 Sekunden. Aus den Einstein-Cunninghamschen Überlegungen betreffs der Lebhaftigkeit der Brownschen Bewegung, die auch noch für nicht zu kleine Moleküle Gültigkeit besitzen dürften, lässt sich nun ableiten, dass sich die Zeiten, während deren sich zwei mit verschiedenen Massen ausgestattete Teilchen um denselben Betrag verschieben, wie die Quadratwurzeln aus den Massen verhalten[1]). Es errechnen sich so die Diffusionszeiten für J 127 zu 574·5 und 572·3 Sekunden, je nachdem viele Moleküle J 125, 125 oder nur Moleküle J 127, 125 vorhanden sind, so dass mithin 4·5 Sekunden lang nur Moleküle J 250 bzw. 2·3 Sekunden lang nur Moleküle J 252 ausdiffundieren. Da aber orientierende Vorversuche ergaben, dass während dieser Zeiten nur äusserst geringe Mengen an Jod ausdiffundieren, wurde zwecks Verbesserung der Substanzausbeute die Diffusionsdauer auf 30 Sekunden erhöht. Dabei tritt nach 4·5 bzw. 2·3 Sekunden eine an der leichteren Komponente angereicherte Mischung über. Da in Wirklichkeit die Joddämpfe alle drei möglichen Molekülarten enthalten werden, so ergibt sich für das Verbindungsgewicht der in 30 Sekunden ausdiffundierenden Jodmenge ein Wert zwischen

$$(4{\cdot}5:30)\,124{\cdot}95+(25{\cdot}5:30)\,[(3\cdot 2{\cdot}83\cdot 124{\cdot}95+197\cdot 126{\cdot}95):205{\cdot}49]=126{\cdot}6$$

und

$$(2{\cdot}3:30)\,125{\cdot}95+(27{\cdot}7:30)\,[(3\cdot 1{\cdot}68\cdot 125{\cdot}95+197\cdot 126{\cdot}95):102{\cdot}04]=126{\cdot}8.$$

Dies ist ein Betrag, der sich, als ausserhalb der Fehlergrenze der Verbindungsgewichtsbestimmungsmethode liegend, gegen 126·9 experimentell fixieren lassen muss.

Es fragt sich nun noch, ob die im günstigsten Fall in 30 Sekunden theoretisch ausströmende Menge J 125 auch tatsächlich in der bei einem Versuch zur Diffusion gelangenden Substanzmenge enthalten ist. Nach Vorversuchen strömen in 4·5 Sekunden etwa 0·5 mg Jod aus und in 25·5 Sekunden strömen daher rund 3 mg Jod aus, wovon $3\cdot 2{\cdot}83:197$ Teile auf J 125 entfallen, so dass die aufgefangene Menge J 125 0·5 mg kaum übersteigt. Die zur Diffusion gelangende Jodmenge berechnet sich unter Berücksichtigung des Volumens der zur Diffusion kommenden Jodmenge von rund 900 ccm bei 500° abs. und 760 mm Druck zu rund 5000 mg, die zu 3 : 197 Teile oder rund 80 mg aus J 125 besteht. Eine Komplikation infolge Mangels an der leichteren Komponente ist somit nicht zu befürchten. Falls Jod überhaupt eine Mischung aus 3 Teilen J 125 und 197 Teilen J 127 ist bzw. im Dampf-

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 95 (1920).

zustand neben einigen Molekülen der Masse 250 der Hauptsache nach auf 3 Teile *J* 252 97 Teile *J* 254 enthält, muss bei Verwendung von 131 Membranen und 30 Sekunden Ausströmungszeit eine leichtere Isotopenmischung aus dem gewöhnlichen Jod abzufraktionieren möglich sein, deren Verbindungsgewicht einwandfrei als niederer bezüglich des gewöhnlichen Jods zu identifizieren ist.

Theoretisch, d. h. aus den Schemata der Elemententwicklung bzw. des Zusammenhanges der Atomkernkonstitutionen wie sie von van den Broek und mir aufgestellt wurden, sind für Jod nicht nur zwei, sondern mehrere Isotope möglich, wobei eine Auswahl aus der Zahl dieser Isotopen nach den Gesetzen der Kernstabilität erfolgt. Sollten von diesen Isotopen tatsächlich einige, seien es nun leichtere oder schwerere, stabil und existenzfähig sein, so lässt sich errechnen, dass der Nachweis der Gemischnatur des Jods mittels der skizzierten Methode hierdurch nicht in Frage gestellt wird.

Von besonderer Wichtigkeit wäre es, wenn es gelänge, nicht nur eine leichtere Mischung, sondern auch eine schwerere aus dem gewöhnlichen Jod abzufraktionieren. Wegen der äusserst kleinen Differenz der Verbindungsgewichte der gewöhnlichen Jodmischung und der Komponente *J* 126·95 kann dies aber nur in dem Fall gelingen, dass noch schwerere Komponenten wie *J* 127 im gewöhnlichen Jod enthalten sind. Allerdings ist die Abfraktionierung der letzten überdiffundierenden Anteile experimentell bedeutend schwieriger zu bewerkstelligen wie die Abfraktionierung der ersten Anteile, da der Endpunkt der Diffusion nicht in gleich einfacher Weise zu fassen ist wie der Beginn des Ausdiffundierens.

Während der Zeit, während der hinter den Membranen nur Moleküle der leichteren Komponente ausdiffundieren, wird eine entsprechende Schicht am Ende der diffundierenden Gasmasse völlig von leichteren Molekülen befreit. Da aber auch fernerhin die leichteren Partikelchen rascher wandern wie die schwereren, werden immer grössere Teile am Ende der Gasmasse an leichteren Molekülen verarmen. Strömen daher 4·5 Sekunden lang zu Beginn der Diffusion nur leichtere Moleküle aus, so ist die Zeitspanne, während der gegen Ende des Versuches nur schwere Moleküle austreten, grösser, und zwar um so mehr grösser, je länger die gesamte Diffusionsdauer ist, so dass also auch zwecks Abfraktionierens der letzten Anteile die Methode der zahlreichen Membranen Vorteile bietet.

Die letzten leichten Moleküle haben bis sie zu der ersten Membran gelangen bereits einen Weg von 30 cm zurückzulegen, da die

zur Diffusion kommenden Dämpfe in einen 30 cm langen zylindrischen Röhrenteil vor den Membranen eingeleitet wurden. Die zur Durchwanderung dieser Strecke erforderliche Zeit errechnet sich aus der Verschiebungstheorie von Einstein-Cunningham zu 600 Sekunden, ein Wert, der naturgemäss keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit erheben kann. Es wandern somit die leichtesten Moleküle 600 Sekunden im Raum vor den Membranen (unter gewöhnlichem Druck) und 570 Sekunden in den Membranen (bei bis zu 50 mm abnehmendem Druck), so dass ihre gesamte Diffusionszeit 1170 Sekunden beträgt. Hieraus lassen sich nun wieder die Diffusionszeiten für schwerere Moleküle errechnen, und so kann gezeigt werden, dass ebenfalls bei einer Diffusionsdauer von 30 Sekunden, vom Ende der Diffusion an gerechnet, beim Vorhandensein von schwereren Komponenten wie J 127 eine nachweisbare Anreicherung dieser Komponenten stattheben muss.

Sind ausser J 127 in dem gewöhnlichen Jod noch leichtere oder schwerere Isotope anwesend, so muss die Methode der einmaligen Diffusion durch mehrere Membranen unter Einhaltung einer nur kurzen Diffusionszeit auch noch geringe Mengen dieser Beimischungen nachzuweisen gestatten, die weder mit der gewöhnlichen Diffusionsmethode noch mit der Massenanalyse zu identifizieren sind.

3. Apparatur der Diffusionsversuche.

Die Apparatur für die Diffusionen war im wesentlichen dieselbe wie bei meinen Vorversuchen. Das beigegebene Schema[1]) gibt eine

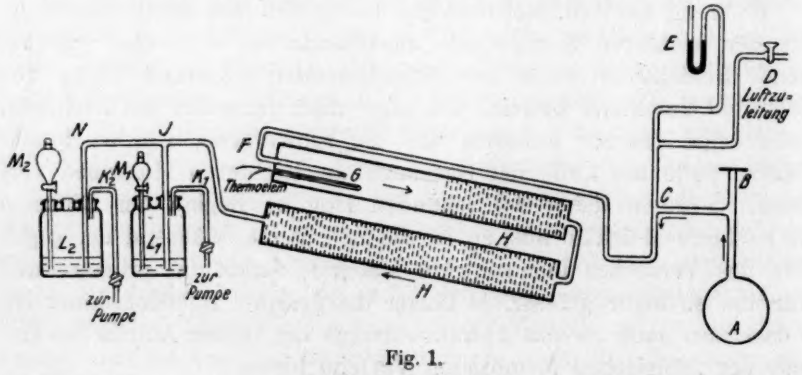


Fig. 1.

[1]) Für die freundliche Anfertigung desselben bin ich meinem Freund Dr. ing Leo Baumeister zu herzlichem Dank verpflichtet.

Gesamtansicht der Diffusionsanordnung, die sich in drei Hauptteile gliedert: Verdampfungsraum, Diffusionsraum und Vorlagen.

Im Verdampfungsraum, einem mit Asbest ausgelegten Blechkasten, befand sich ein etwa 300 ccm fassender Rundkolben zur Aufnahme des zu verdampfenden Jods. Dem Kolbenhals war ein T-Rohr angeschmolzen, dessen die Halsverlängerung bildender Teil dem Ein- bzw. Nachfüllen von festem Jod diente und während der Versuche durch einen aufgekitteten Porzellandeckel verschlossen war. Der horizontal laufende Teil dieser T-Röhre ging in eine zweite T-Röhre über, an deren vertikal gehenden Teil einerseits die Joddampfableitungsröhre, die zu dem Diffusionsraum führte, und andererseits eine dritte T-Röhre angeschmolzen war. Die beiden freien Enden der dritten T-Röhre führten, durch angeschmolzene Glasröhren verlängert, durch Deckelöffnungen des Luftbades zu einem Quecksilbermanometer bzw. einem Glashahn, der den Zutritt von Luft, die in einem mit Tonscherben angefüllten Kochkolben vorerwärmt und durch ein System von Waschflaschen gereinigt werden konnte, ermöglichte oder verhinderte. Durch eine weitere Deckelöffnung des Luftbades führte ein Thermometer ins Innere des Luftbades, das mittels Spiralen aus Nickelindraht, mit dem auch die für die Joddampfableitung in Betracht kommenden Röhren bewickelt waren, elektrisch geheizt werden konnte.

Der Diffusionsraum bestand ebenfalls in einem mit Asbest gut isoliert ausgefütterten Blechkasten, der unter etwa 25° Neigung gegen die Horizontale aufmontiert war, und in dem sich übereinander gelagert zwei je 50 cm lange Röhren aus glasiertem Porzellan befanden. In diesen waren die Diffusionsmembranen, Tonplatten von etwa 0·5 cm Stärke und 6·5 cm Durchmesser, die sechs Wochen lang in Essigsäure, Salzsäure, verdünntem Königswasser, Natronlauge und destilliertem Wasser in der Kälte und in der Hitze behandelt worden waren, dicht an die Rohrwandungen anliegend, eingekittet. Als Kittmasse diente ein fester Brei aus Schwerspat, Kaolin und Wasserglas in chemisch reinem Zustand. Im ganzen waren 131 Membranen in die Röhren eingelegt, in der unteren 92, in der oberen, vom Joddampf zuerst durchwanderten, 39. Vor diesen 39 Platten der ersten Röhre befand sich ein 30 cm langer leerer Raum, in den die Joddampfableitröhre des Verdampfungskolbens kapillar einmündete, so dass sich hier das bei einem Versuch zur Diffusion gelangende Jod ansammeln konnte. Die beiden rechten Enden der Diffusionsröhren waren durch eine kurze Glasrohrleitung miteinander verbunden. Vom linken Ende der unteren Röhre führte das Ableitungsrohr nach aussen zu den Vorlagen.

Die Abdichtung der vier Rohrenden, die infolge der relativ hohen Temperatur von 230° C. einige Schwierigkeiten bereitete, gelang mittels einer für die Zu- bzw. Ableitungsröhren durchbohrten Tonplatte, dem erwähnten Kitt, einer ebenfalls durchbohrten Glasscheibe, die mit einem Wasserglas-Kaolin-Asbestkitt, einer zweiten Glasscheibe und einem Zinkstaub-Kaolin-Wasserglaskitt überdeckt war, und endlich zu äusserst mit einer Kappe eines Kittes aus Asphalt, Kolophonium, Quarzmehl und Asbest. Beim Öffnen der Röhren nach Abschluss der Versuche konnte ich mich überzeugen, dass von den äusseren Kittbestandteilen keine Spur in die inneren Abdichtungsmassen oder gar in das Innere der Röhren gedrungen war.

Die Diffusionsröhren waren mit Konstantandraht eines alten Schieberrheostaten bewickelt und zudem dienten zahlreiche Nickelindrahtspiralen der Heizung des Diffusionsraumes. Die Temperatur desselben wurde thermoelektrisch gemessen. Zu diesem Zweck waren in den Hohlraum der ersten Diffusionsröhre zwei ineinandersteckende und am inneren Ende zugeschmolzene Glasröhren eingelassen, in welche die Lötstelle eines Platin-Platinrhodium-Elementes kam. Die äusseren Enden der beiden Glasröhren waren gut verkittet, und die Elementdrähte gingen durch eine Öffnung der linken Seitenwand des Diffusionskastens nach aussen in zwei mit fliessendem Wasser gekühlte und mit Wasser gefüllte Stutzen, in denen die Elementdrähte mit Kupferdrähten verbunden waren, die zu einem Millivoltmeter führten, das vor den Versuchen mit Hilfe eines Normalquecksilberthermometers und konzentrierter Schwefelsäure auf Celsius-Grade geeicht worden war.

Die Joddampfableitungsröhre ging ausserhalb des Diffusionsraumes in eine horizontal gelagerte T-Röhre über, deren eines Ende mit einem angeschmolzenen Glasrohrbogen fast bis zum Boden der einen Vorlage führte, während das andere Ende in derselben Weise mit einer zweiten Vorlage in Verbindung stand. Die Vorlagen bestanden in drei- bzw. zweifach tubulierten Woulffschen Flaschen, in die das Lösungsmittel für das diffundierte Jod je mittels eines in einen Tubus eingekitteten Hahntrichters ein- bzw. nachgefüllt werden konnte. Endlich waren beide Vorlagen durch Hähne je über ein Vakuummeter mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Der dritte Tubus der einen (linken) Vorlage ermöglichte das Auspipettieren der konzentrierten Lösung und war während der Versuche durch einen eingekitteten Gummistopfen verschlossen. Die Jodzufuhrröhren waren bis zum Eintritt in die Vorlagen durch Nickelindrahtbewicklung elektrisch zu heizen.

Durch Einschaltung von zwei Schieberwiderständen in den äusseren

Stromkreis war die Einhaltung einer konstanten Temperatur während aller Versuche durch Regulierung der Stromstärke gewährleistet. Der Verdampfungsraum konnte unabhängig von dem stets geheizten Diffusionsraum in den Stromkreis ein- und ausgeschaltet werden.

4. Ausführung der Diffusionsversuche.

Zu Beginn eines Versuches wurde bei geschlossenem Hahn der Luftzuleiteröhre des Verdampfungskolbens dessen Luftbad in den Heizstromkreis eingeschaltet, bis das Manometer den Druck einer bestimmten, für alle Versuche gleichen Marke zeigte. Nun wurde der Verdampfungsraum wieder aus dem Stromkreis ausgeschaltet, während der Diffusionsraum dauernd auf 230° gehalten wurde, so dass kein weiteres Jod verdampfen konnte, der im Verdampfungskolben sich befindliche Dampf sich wieder kondensierte und nur die in dem leeren Raum der ersten Diffusionsröhre befindliche Jodmenge, die des Kapillarcharakters der Zuleitröhre wegen am Zurückwandern in den erkaltenden Verdampfungskolben stark gehindert war, für die Diffusion und somit für alle Versuche praktisch dieselbe Menge in Betracht kam.

Jetzt wurden die Pumpen eingeschaltet, und zwar die, welche die Vorlage für die zuerst überdiffundierenden Anteile evakuierte, voll, so dass die Luft der Apparatur durch das Lösungsmittel perlte, und die zweite Pumpe nur so stark, als zur Verhütung des Übersteigens des Lösungsmittels der zweiten Vorlage in die erste Vorlage nötig war. Das Vakuum betrug 50—60 mm. Gleichzeitig wurde der Luftzufuhrhahn am Verdampfungskolben geöffnet. Nach einer bestimmten Zeit (10 Minuten) wurde die Pumpe der zweiten Vorlage voll eingeschaltet und die erste Pumpe auf Kompensation gestellt. Nach weiteren 20 bis 25 Minuten wurden beide Pumpen ausgeschaltet und das Heizen des Verdampfungskolbens für den nächsten Versuch begonnen.

Das Mitsaugen von Luft durch Öffnen des Hahnes am Verdampfungskolben ermöglichte eine raschere Abwicklung der einzelnen Versuche, verhinderte ein Zurückbleiben von Jodspuren, die den nächsten Versuch hätten „verunreinigen“ können, und gestattete, dank der grossen Zahl von Membranen, trotzdem die Aufrechterhaltung von etwa 50 mm Vakuum in den Vorlagen.

5. Die verschiedenen Fraktionen.

Die Diffusionen wurden derart ausgeführt, dass zwecks Abfraktionierung der ersten, leichten Komponenten abzüglich der Diffusionszeit durch den Membranenkomplex 30 Sekunden lang das ausströmende

Jod in die eine Vorlage geleitet wurde und alles übrige, also der Hauptteil der für den Versuch zur Diffusion gekommenen Menge, 20 bis 25 Minuten lang in die andere Vorlage gesaugt wurde.

Als Lösungsmittel kam als geeignetste Substanz Schwefelkohlenstoff in Frage. Es wurden in die erste Vorlage etwa 50 ccm dieser Flüssigkeit gegeben und von soviel Versuchen die ersten Fraktionen eingeleitet, bis etwa 30—50 ccm tief violette Lösung in der Vorlage waren, wobei natürlich der stark verdunstende CS_2 durch den Hahntrichter nach Bedarf nachgefüllt werden konnte. Aus der Lösung wurde das Jod durch langsames Verdunstenlassen des Schwefelkohlenstoffes in schönen rhombischen Kristallen zur Ausscheidung gebracht, nachdem die Lösung zuvor durch einen Goochtiegel filtriert worden war. Die Kristalle wurden darauf zerkleinert und auf Uhrgläsern an der Luft und hernach im evakuierten Exsikkator noch weiter behandelt.

Bei meinen Vorversuchen im Winter 1919—1920 bekam ich mit zuerst abfraktioniertem Jod, nicht übereinstimmend mit den Astonschen Ergebnissen vom Herbst 1920, geringere Dampfdichten als für gewöhnliches Jod. Dies könnte eventuell dadurch gedeutet werden, dass durch das Einleiten der heissen Joddämpfe und Luftgase in den Schwefelkohlenstoff dieser eine geringe Zersetzung und Oxydation in S und CO_2 erfahren könnte, wobei bei den Dampfdichtebestimmungen nach Dumas der dem Jod beigemischte leichtere S eine Herabdrückung der Dichte hätte bewirken können. Es ist leicht einzusehen, dass bei der diesmal zur Identifizierung des Sachverhaltes angewandten Methode der Verbindungsgewichtsbestimmungen eine Beimengung fremder Stoffspuren eine Veränderung des Verbindungsgewichtes gerade im entgegengesetzten Sinne, also eine Vergrösserung statt einer Verkleinerung derselben bewirken müsste. Ausserdem konnte ein Gehalt an Schwefel in dem diffundierten Jod nicht nachgewiesen werden, und das Jod löste sich bei der Reduktion in schwefliger Säure ohne Rückstand und vollständig farblos auf. Entsprechend war die Fällung mit Silbernitrat, aus der Färbung zu schliessen, als rein anzusehen.

Sollte eine Verunreinigung von geringerem Verbindungsgewicht in dem zu den Diffusionen verwandtem Jod bereits vorhanden sein, so müsste sich diese naturgemäss in den zuerst diffundierenden Anteilen anreichern und könnte, falls sie in schwefliger Säure farblos löslich und mit Silbernitrat mit heller Färbung fällbar ist, ein kleineres Verbindungsgewicht des diffundierten Jods vortäuschen. Demgegenüber ist festzustellen, dass die Bestimmungen mit gewöhnlichem Jod normale Werte für das Verbindungsgewicht lieferten, deren geringe Ab-

weichungen vom internationalen Wert 126·92 nach oben und unten von gleicher Grösse sind, so dass nur Fehler durch den Grad der Genauigkeit der Methode vorliegen können. Eine Verunreinigung durch die Diffusionsmembranen halte ich sodann bei der äusserst peinlichen und langen Reinigung der Membranen für ganz ausgeschlossen, zumal die Membranen ja zuvor mit dem verglichen mit Joddampf viel aktiveren Chlor von Königswasser behandelt worden waren.

Zur Klärung der Isotopenfrage des Jods musste sodann der Versuch der Abfraktionierung der letzten Übergänge und deren Verbindungsgewichtsbestimmungen von Wichtigkeit sein. Es wurden in dieser Richtung zwei Versuchsreihen zur Ausführung gebracht; einmal wurden die in den ersten 17 Minuten übergehenden Anteile in der einen Vorlage aufgefangen und dann noch 6 Minuten in die andere Vorlage gesaugt, und bei der anderen Versuchsreihe wurde der Vorlagenwechsel erst nach 19 Minuten vorgenommen.

Endlich wurden noch Versuche mit anderen Lösungsmitteln wie Schwefelkohlenstoff als Vorlagenflüssigkeiten ausgeführt. Es kamen in erster Linie Alkohol und Äther in Betracht. An und für sich sind diese Stoffe für die Zwecke der Jodabsorption und -kristallisation weit weniger günstig wie Schwefelkohlenstoff, weil diese Substanzen einmal schon in durchperlender Luft das Jod viel weniger festhalten wie Schwefelkohlenstoff, weil sodann vor allem die Abdunstung des Lösungsmittels mit wesentlich grösseren Jodverlusten verknüpft ist und weil endlich die letzten Anteile dieser Flüssigkeiten weit schwerer von dem ausgeschiedenen Jod zu befreien sind wie Schwefelkohlenstoff. Unter relativ grossen Jodverlusten gelang es aber trotzdem für Verbindungsgewichtsbestimmungen brauchbares Jod aus alkoholischen und ätherischen Lösungen zu erhalten.

Ausserdem kamen noch zahlreiche Versuche unter Füllung der Vorlagen mit 100—200 ccm destillierten Wassers, das beim Eindampfen keinerlei Rückstände gab, zur Ausführung. Weil Wasser für Jod ein sehr schlechtes Lösungsmittel ist, mussten ziemlich grosse Wassermengen auf diese Weise verarbeitet werden. Eine Gewinnung des gelösten Jods war durch Abdampfen nicht möglich, weshalb das Jod mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt wurde. Um Jodverluste nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde die hierbei überstehende wässerige Lösung wieder als Vorlagenfüllmaterial verwendet. Sämtliche Substanzen, die zur Verwendung kamen, wurden von der Firma Merck in möglichst reinem Zustand bezogen und vor ihrer Verwendung auf ihre Reinheit geprüft. Betreffs näherer Einzelheiten möchte ich auf

meine Vorversuche verweisen[1]). Eine von der Firma Merck nach Beendigung meiner Versuche mit einer eingesandten Probe des zu den Versuchen verwendeten Jods vorgenommene Untersuchung auf beigemischte fremde Halogene ergab einen negativen Befund[2]). Zudem müssten beim Fehlen von Isotopen zu J 127 und gleichzeitiger Anwesenheit von anderen Halogenen die Versuche betreffs Abfraktionierung von schwereren Komponenten negativ verlaufen.

Im ganzen wurden 1246 Fraktionen aufgefangen, und zwar 475 der ersten Übergänge und 771 der Diffusionsreste. Die ersten Komponenten wurden aufgefangen in Schwefelkohlenstoff bei 183 Versuchen, in Äther bei 190 und in Wasser bei 102 Versuchen; die letzten Übergänge wurden bei 277 Versuchen in Schwefelkohlenstoff, während 84 Versuchen in Alkohol und während 410 Versuchen in Wasser eingeleitet. Von den 277 Schwefelkohlenstoff- bzw. 410 Wasser-Fraktionen entfallen 233 bzw. 295 auf Versuche mit 17 Minuten Diffusionszeit für die zuerst übergehenden Anteile und 44 bzw. 115 auf die Versuche mit 19 Minuten Abfraktionierens der anfänglichen Moleküle.

6. Verbindungsgewichtsbestimmungen.

Das Verbindungsgewicht des Jods wurde durch Fällung mit Silbernitrat ermittelt. Zu diesem Zweck wurde das elementare Jod zunächst mit schwefliger Säure zu J^- reduziert. Das Jod löste sich dabei vollständig farblos und ohne Rückstand auf. Eine schwach gelbliche Färbung schwand auf Zusatz von Wasser:

$$SO_3^{--} + 2J + H_2O \qquad SO_4^{--} + 2H^+ + 2J^-.$$

Es ist notwendig, die schweflige Säure in nicht allzugrosser Konzentration und nur in geringem Überschuss zur Reduktion des Jods zu verwenden, wobei vorteilhaft die genau abgewogene Jodmenge zur verdünnten schwefligen Säure und nicht umgekehrt gegeben wird. Die überschüssige schweflige Säure wurde mit sehr verdünnter Kaliumchromatlösung zu Schwefelsäure oxydiert. Die hieraus resultierende schwach gelbliche Färbung der Lösung vermag nicht zu stören, da Silberjodid ebenfalls gelb ausfällt.

Nach einigem Stehenlassen wurden die J^- mit Ag^+ durch Zusatz einer genau abgewogenen überschüssigen Menge Silbernitrat in absolut kleinem, relativ grossem Volumen unter Rühren gefällt, wobei sich in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 95 (1920).

[2]) Herrn Dr. E. Merck bin ich für die grosse Liebenswürdigkeit, mit der er diese Untersuchungen erledigte, zu bestem Danke verpflichtet.

wenigen Sekunden das gefällte Silberjodid zusammenballt. Die überschüssigen Ag^+ wurden mit CNS^- einer Lösung, die pro Liter 8·1621 g $KCNS$ enthielt und auf $AgNO_3$ eingestellt worden war, unter Verwendung von Fe^{+++} in nicht zu geringer Konzentration als Indikator, zurücktitriert. Das Endvolumen betrug 170—200 ccm bei etwa 0·2 g Jod.

Falls beim Zusatz von Silbernitrat Silberchromat ausfiel, was nicht oft vorkam, so verschwand der Niederschlag durch Zusatz von Schwefelsäure, Erwärmen, Rühren und Zugabe der Titrierlösung. Das Titrieren musste, um genaue Resultate zu erzielen, langsam und unter beständigem Rühren erfolgen, und Schluss der Titration galt erst dann, wenn nach einigem Stehenlassen die Indikatorfärbung nicht mehr schwand.

Für die Titrationen stand eine reichsgeeichte Bürette zur Verfügung, deren Marken nicht nur kurze Striche sind, sondern die Röhre fast vollständig umlaufen, wodurch eine genaue Ablesung ermöglicht ist. Diese erfolgte mittels einer Lupe auf 0·01 ccm. Der Fehler beträgt somit bei Verwendung von 15 ccm Titrierlösung $\pm 0{\cdot}066\,\%$. Für jede Titration stand eine Vergleichstitration bereit, die dadurch erhalten wurde, dass eine genau abgewogene Menge reduzierten Jods mit einer ebenfalls genau abgewogenen überschüssigen Menge Silbernitrat und dann unter Indikatorzusatz mit einer gerade hinreichenden aus den beiden ersten Daten errechneten Anzahl ccm $KCNS$-Lösung versetzt wurde. Die Färbung dieser Normaltitration diente als Norm für die auszuführende Bestimmung.

Sämtliche Wägungen wurden unter Verwendung möglichst leichter Wägegläser doppelt ausgeführt unter jedesmaliger Neuermittlung des Nullpunktes mittels der Schwingungsmethode. Die Wägeresultate wurden auf den luftleeren Raum reduziert. Zur Verfügung stand mir eine Sautersche Analysenwage mittlerer Empfindlichkeit, die Ablesungen auf 0·0001 g und Schätzungen auf 0·00005 g gestattete, so dass die Genauigkeit bei 0·25 g Substanz $\pm 0{\cdot}02\,\%$ beträgt. Diese Genauigkeit konnte jedoch vor allem der Genauigkeitsgrenze der Titrationsmethode wegen, die, wie erwähnt, bei deutlicher Farbreaktion für 15 ccm Titrierlösung eine Genauigkeit von $\pm 0{\cdot}066\,\%$ zuliess, nicht erreicht werden. Die extremsten Werte der Bestimmungen mit gewöhnlichem J (126·92) liegen 0·15 % auseinander, indem die grössten Abweichungen gegen 126·92 bzw. $+ 0{\cdot}073\,\%$ und $- 0{\cdot}079\,\%$ ausmachen. In Anbetracht der vorhandenen Verhältnisse sind das befriedigende Werte und sind ausserdem auch ausreichende Werte, zumal es sich nur um den einwandfreien Nachweis einer Differenz handelte. Durch Ausführung einer

grossen Zahl von Bestimmungen konnte überdies ein Mittelwert erhalten werden, der mit 126·93 für gewöhnliches Jod vom internationalen Wert 126·92 nicht weit absteht.

Als gewöhnliches Jod kamen Merck'sches resublimiertes Analysenjod sowie, wie auch bei meinen Vorversuchen, doppelt sublimierte Proben dieses Jods zur Verwendung. Die Bestimmungen mit gewöhnlichem Jod wurden zum Teil zwischen den Bestimmungen mit fraktioniertem Jod ausgeführt, so dass irgendwelche Veränderungen, die etwa die verwendeten Lösungen hätten erleiden können, keine Komplikationen bedingen konnten, wobei aus der Übereinstimmung der auf diese Weise mehrere Tage auseinanderliegenden Bestimmungen mit gewöhnlichem Jod auf das Ausbleiben solcher Änderungen geschlossen werden kann.

7. Versuchsergebnisse.

Mit gewöhnlichem Jod wurden 17 Verbindungsgewichtsbestimmungen ausgeführt. Die Übereinstimmung der einzelnen Werte ist, nach den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln beurteilt, eine befriedigende, wie die folgende Zusammenstellung zeigt. Das Mittel aus den 17 Bestimmungen, deren grösste Abweichungen von 126·92 + 0·073 %

Tabelle 1.

Verbindungsgewichtsbestimmungen mit gewöhnlichem Jod.

Nr.	Jod g	Silbernitrat g	Rhodankalium (8·1621 g pro l) ccm	Verbindungsgewicht	Abweichung % gegen 126·92
1	0·1549	0·37685	11·89	127·01	0·073
2	0·16825	0·46225	16·61	126·98	0·047
3	0·1832	0·46305	15·26	126·88	— 0·032
4	0·2209	0·42915	9·35	126·90	— 0·016
5	0·17555	0·46545	16·15	126·91	— 0·008
6	0·24835	0·5378	14·39	126·91	— 0·008
7	0·3056	0·8918	12·81	126·94	0·016
8	0·46725	0·86845	17·03	126·92	0·000
9	0·15495	0·3768	11·86	126·82	— 0·079
10	0·26015	0·4105	4·36	126·90	— 0·016
11	0·1417	0·3368	10·32	127·00	0·064
12	0·2672	0·5582	14·06	126·94	0·016
13	0·7486	1·19515	13·52	126·89	— 0·024
14	0·3144	0·6991	19·49	126·84	— 0·040
15	0·2847	0·3809	7·21	126·99	0·056
16	0·3092	0·56355	10·50	126·96	0·032
17	0·2198	0·50635	14·87	126·95	0·024
				Mittelwert 126·93	0·008

und — 0·079% ausmachen, beträgt 126·93. Die Bestimmungen 1—8 wurden vor den Diffusionen erledigt, die anderen Bestimmungen zwischen den Bestimmungen mit fraktioniertem Jod. Die Werte 1—6 und 11 ergaben Proben des doppelt sublimierten Merckschen Jods; die übrigen wurden mit dem Merckschen Jod direkt erhalten, und zwar die Bestimmungen 13, 14 und 15 mit völlig durch die Apparatur diffundiertem Jod.

Die folgenden Zusammenstellungen (Tabelle 2) fixieren die Ergebnisse der Verbindungsgewichtsbestimmungen mit fraktioniertem Jod.

Das Mittel aus den 7 Bestimmungen mit den Anfangsfraktionen beträgt 126·07 und weicht vom internationalen Wert um — 0·85 = 0·67% ab. Die 14 Bestimmungen mit den Endfraktionen nach 17 Minuten ergeben den Mittelwert 127·18 mit einer Abweichung von 0·26 = 0·21%. Die Ausbeute der äussersten Endfraktionen war leider so gering, dass nur 2 Bestimmungen damit ausgeführt werden konnten, deren Abweichungen bei einem Mittelwert 127·73 0·81 = 0·64% beträgt und somit weit mehr ausmacht wie für die ersten Endfraktionen. Hervorgehoben darf noch werden, dass die Werte für die Fraktionen in verschiedenen Lösungsmitteln innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut übereinstimmen; die extremsten Werte liegen kaum weiter auseinander als für gewöhnliches Jod, indem sie für die Anfangsfraktionen um 0·17% gegen 0·15% für gewöhnliches Jod und für die Endfraktionen um 0·16% bzw. 0·13% differieren. Kein Wert der Verbindungsgewichte für fraktioniertes Jod fällt in das Intervall der Werte für gewöhnliches Jod.

Die Ergebnisse der vorliegenden Versuche stehen in Übereinstimmung mit denjenigen meiner Vorversuche und aus den erhaltenen Verbindungsgewichtswerten zu folgern, sollten im gewöhnlichen Jod neben der von Aston identifizierten Komponente J 127 mindestens noch ein leichteres und ein schwereres Isotop vorhanden sein. Eine Vortäuschung dieses Sachverhaltes durch irgendwelche Fehler der Verbindungsgewichtsbestimmungen halte ich für vollständig ausgeschlossen, da es sich, wie erwähnt, lediglich um die Feststellung von Differenzen handelt, da die Werte für gewöhnliches Jod innerhalb der Versuchsfehler der Methode mit dem von der Atomgewichtskommission angenommenen Wert übereinstimmen und ein mit diesem Wert sehr gut übereinstimmendes Mittel ergeben, und da nebeneinander Bestimmungen mit gewöhnlichem Jod und mit fraktioniertem Jod nach der gleichen, neu hergestellten Normaltitration ausgeführt wurden. Bliebe noch das Einschleichen eines Fehlers infolge Verunreinigung des dif-

Tabelle 2.

Verbindungsgewichtsbestimmungen mit fraktioniertem Jod.

Nr.	Jod g	Silbernitrat g	Rhodankalium (8·1621 g pro l) ccm	Verbindungsgewicht	Abweichung % gegen 126·92
			1. Anfangsfraktionen.		
			a) Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff.		
1	0·0820	0·19415	5·78	126·12	— 0·63
2	0·1986	0·43955	12·10	126·03	— 0·70
3	0·1382	0·3075	8·47	126·08	— 0·66
4	0·3870	0·94745	29·87	126·13	— 0·62
5	0·2532	0·7184	26·41	125·94	— 0·77
			b) Lösungsmittel Äther.		
6	0·1853	0·4597	14·71	126·03	— 0·70
			c) Lösungsmittel Wasser.		
7	0·1747	0·4891	17·79	126·16	— 0·60
				Mittelwert 126·07 (0·85)	— 0·67
			2. Endfraktionen nach 17 Minuten.		
			a) Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff.		
1	0·20605	0·6192	24·11	127·22	0·24
2	0·33355	0·5797	9·39	127·14	0·17
3	0·1770	0·3876	10·60	127·23	0·24
4	0·1920	0·3819	8·78	127·12	0·16
5	0·46035	0·9469	23·27	127·20	0·22
6	0·3096	0·6124	13·94	127·20	0·22
7	0·1370	0·2563	5·14	127·22	0·24
8	0·1112	0·3145	11·63	127·17	0·20
9	0·22605	0·48215	12·64	127·25	0·26
10	0·2459	0·3746	3·21	127·06	0·11
			b) Lösungsmittel Alkohol.		
11	0·1902	0·4737	15·38	127·09	0·13
			c) Lösungsmittel Wasser.		
12	0·2276	0·52455	15·45	127·15	0·18
13	0·1295	0·39235	15·38	127·25	0·26
14	0·10045	0·4827	24·43	127·26	0·27
				Mittelwert 127·18 (0·26)	0·21
			3. Endfraktionen nach 19 Minuten.		
			a) Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff.		
1	0·11435	0·4015	17·47	127·64	0·57
			b) Lösungsmittel Wasser.		
2	0·27295	0·44285	5·61	127·81	0·70
				Mittelwert 127·73 (0·81)	0·64

fundierten Jods mit Chlor oder Brom. Dieser Annahme gegenüber muss auf die Übereinstimmung meiner Verbindungsgewichtsbestimmungen und besonders ihres Mittelwertes mit 126·92 sowie auf die Übereinstimmung der Verbindungsgewichte mit Merckschem Jod und seinen doppelt sublimierten Proben hingewiesen werden. Dass eine Prüfung des Jods auf Halogene, die Herr Dr. E. Merck in liebenswürdigster Weise ausführte, negativ ausfiel, wurde bereits erwähnt. Endlich könnten durch die Anwesenheit von Halogenen lediglich die geringeren Verbindungsgewichte gegen 126·92 erklärt werden, nicht aber die höheren Werte, aus denen allein schon indirekt auch die Annahme leichterer Komponenten wie *J* 127 folgt. Dass ich mir eine Verunreinigung des Jods durch die Diffusionsapparatur nicht gut denken kann in Anbetracht der sorgfältigen Reinigung, vor allem der Tonplatten, wurde ebenfalls schon erwähnt. Ausserdem ergaben Proben von völlig durch die Apparatur diffundiertem Jod normale Werte für dessen Verbindungsgewicht, und es wäre nicht gut denkbar, dass bei den zeitlich nacheinander durchgeführten Versuchen die ersten Fraktionen leichtere und die letzten Fraktionen schwerere Bestandteile aus der Diffusionsapparatur aufnahmen. Nach dem allem scheint mir ein Zurückführen meiner Verbindungsgewichtsdifferenzen auf irgendwelche Versuchsfehler für ausgeschlossen.

Aston findet bei zwei Versuchsreihen aus dem Massenspektrum des Jods nur die eine Komponente *J* 127. Doch scheinen mir die Ergebnisse meiner Diffusionsversuche nicht unbedingt in Widerspruch mit den Astonschen Resultaten zu stehen, da die Grenze der Nachweisbarkeit beigemischter Komponenten mittels Kanalstrahlenanalyse nach gütiger privater Mitteilung des Herrn Prof. Dr. Aston bei ungefähr 5% liegt[1]), während die Methode der fraktionierten Diffusion durch zahlreiche hintereinanderstehende Membranen bei kurzer Ausströmungszeit noch wesentlich geringere Mengen beigemischter Komponenten nachzuweisen gestattet. Eine Überprüfung der Verhältnisse durch Studium der Absorptionsspektren dürfte erfolglos sein, da in die Schwingungstheorie die Kernverhältnisse, die bei Elementen mit höherer Ordnungszahl relativ klein werden, eingehen, so dass sich mit dieser Methode, die die *Cl*-Isotopen zu identifizieren gestattete, bereits für Brom die auf Grund der Massenanalyse nachgewiesenen zwei Isotopen nicht mehr nachweisen liessen. Dagegen könnte vielleicht das

[1]) Herrn Prof. Dr. F. W. Aston möchte ich auch an dieser Stelle für seine sehr liebenswürdigen Mitteilungen herzlich danken.

Massenspektrum auch noch geringere Mengen an Beimischungen nachzuweisen gestatten, falls es möglich sein sollte, bei sehr langer Expositionsdauer etwa durch ein drittes Kraftfeld die Linienabstände wesentlich zu vergrössern.

Zum Schluss möge noch kurz auf eine theoretische Überlegung hingewiesen werden, die für die Existenz leichterer Jodisotope spricht. Ich habe gezeigt[1]), dass sich auf Grund der Relativitätstheorie, der Kernzerlegungsergebnisse und meiner durch diese und auch die Astonschen Versuche ziemlich gesicherten Kerntheorie die Atomgewichte von Elementen genau berechnen lassen. Für Jod ergibt sich hiernach für die Komponente *J* 127 ein Wert zu 126·95 gegen 126·92, das experimentell ermittelte Verbindungsgewicht. Die Theorie ergibt sowohl für die Verbindungsgewichte verschiedener leichterer Elemente, *C* 12·002, *N* 14·017, *F* 19·001 und *Na* 22·999, als auch für das Verbindungsgewicht des mittelschweren *As* 74·97 und vor allem des schweren Radioelements *Ra* 225·97 (die Werte der Atomgewichtstabellen sind 12·00, 14·008, 19·00, 23·00, 74·96 und 226·0 gegen den Wert der Hönigschmidschen Bestimmung mit 225·97) mit den sehr genauen experimentellen Bestimmungen so gut übereinstimmende Werte, dass in Fällen mangelnder Übereinstimmung, wie solche bei *P*, *S* und *J* vorliegen (30·99 gegen 31·04, 31·99 gegen 32·07 und 126·95 gegen 126·92) mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auf die Anwesenheit von Isotopen wird geschlossen werden dürfen und zwar in einer Menge, die durch den gegenwärtigen Stand der Massenanalyse nicht mehr nachweisbar ist, was damit übereinstimmt, dass Aston sowohl für *P* und *S* als auch für *J* nur je eine Atomart findet.

Der „Comissie van het van 't Hoff fonds", die in liebenswürdigster Weise mir zu dieser Arbeit aus ihren Mitteln sowohl für das Jahr 1920 als auch für das Jahr 1921 die erforderlichen Beträge zur Verfügung stellte, möchte ich für ihre sehr freundliche Unterstützung dieser Versuche aufrichtigen und herzlichen Dank ausdrücken. Herrn Prof. Dr. G. Grube bin ich für das grosse Interesse, mit dem er den Fortgang der Versuche verfolgte, ebenfalls zu grossem Danke verbunden.

[1]) Physik. Zeitschr. **22**, 243 (1921).

Stuttgart, im April 1921 und Hanau a. M., im Januar 1922.

Über das Verhältnis der Dolezalekschen Lösungstheorie zu der von Planck.

Von

H. Cassel.

(Eingegangen am 8. 3. 22.)

An dieser Stelle hat in einer Reihe von Aufsätzen M. B. Wagner[1]) darzutun gesucht, dass die Theorie der konzentrierten Lösungen von Dolezalek[2]) nur als ein spezieller Fall der Theorie der konzentrierten Gemische von Planck[3]) angesehen werden darf, welchem keine allgemeinere Bedeutung zukommt. Bei diesem Versuch ist aber dem genannten Autor, wie aus dem Folgenden hervorgeht, ein Irrtum untergelaufen, der nicht unwidersprochen bleiben darf.

Wir machen ebenso wie Wagner die Voraussetzungen, dass 1. gesättigte Dämpfe als im idealen Gaszustand befindlich angesehen werden dürfen und 2. dass das thermodynamische Potential einer kondensierten Substanz, so lange die erste Voraussetzung zutrifft, weitgehend unabhängig vom Druck ist.

Wir setzen daher für die charakteristische thermodynamische Funktion bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur:

eines Mols reinen flüssigen Stoffes,

$$\varphi = c_p \ln T - R \log P + a - \frac{b}{T}, \tag{1}$$

eines Mols reinen gesättigten Dampfes:

$$\varphi' = c_p \ln T - R \log p + a - \frac{b}{T}, \tag{2}$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 592 (1920); **95**, 15 u. 37 (1920).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908); **71**, 191 (1910).

[3]) Thermodynamik **3.** Aufl., S. 279 ff. (1911) und 6. Aufl., S. 286 ff. (1921).

wo P bzw. p den Druck (Partialdruck) des Dampfes bedeutet,

eines kondensierten Gemisches:

$$\Phi = n_1\varphi_1 + n_2\varphi_2 + D - R\sum n \log c\,,$$

worin die Grösse D durch die Gleichung definiert ist:

$$D = \frac{u_m + Pv_m - \sum n\,(u + Pv)}{T} - \int_0^T \frac{c_{p_m} - \sum n c_p}{T}\,dT\,,$$

eines Gasgemisches:

$$\Phi' = \sum n\,\varphi'\,,$$

worin für p die Partialdrucke einzusetzen sind.

Die Gleichgewichtsbedingungen für die Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf eines binären Gemisches.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial M_1} = \frac{\partial \Phi'}{\partial M_1'} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial M_2} = \frac{\partial \Phi'}{\partial M_2'}\,,$$

nehmen, wenn keinerlei chemische Veränderung stattgefunden hat, nach obigem die Form an:

$$\varphi_1 + \frac{\partial D}{\partial n_1} - \log c_1 = \varphi_1'$$

und

$$\varphi_2 + \frac{\partial D}{\partial n_2} - \log c_2 = \varphi_2'.$$

Mit Rücksicht auf die Gleichungen (1) und (2) reduzieren sich diese Ausdrücke auf die einfachere Form:

$$\log P_1 + \log c_1 + \frac{1}{R}\frac{\partial D}{\partial n_1} = \log p_1$$

und

$$\log P_2 + \log c_2 + \frac{1}{R}\frac{\partial D}{\partial n_2} = \log p_2\,.$$

Über die in diesen Gleichungen auftretende Grösse D lässt sich nun, was M. B. Wagner entgangen ist, folgendes aussagen.

Die Grösse D ist für die Konzentration $c = 0$, sowie für $c = 1$, also im Gebiet der verdünnten Lösungen, da ja chemische Veränderungen nicht stattfinden sollen, gleich Null. Wenn nun D im Gebiete der konzentrierten Lösungen von Null verschieden ist, so muss es nach elementaren Lehrsätzen der Differentialrechnung mindestens eine Stelle geben, an welcher die Grössen $\frac{\partial D}{\partial n}$ verschwinden.

Trägt man also den Totaldruck einer Reihe von Gemischen zweier Stoffe als Funktion ihrer Konzentration in ein Koordinatensystem ein, so muss die dadurch festgelegte Kurve, die Dampfdruckisotherme, entweder mit der geraden Verbindungslinie der Sättigungsdrucke der reinen Stoffe überall zusammenfallen, oder sie muss mit dieser Geraden im Bereich der starken Konzentrationen mindestens einen Punkt gemeinsam haben. Diese letztere Möglichkeit[1]) mag nun vielleicht als ein singulärer Fall theoretisch bedeutsam erscheinen, ist aber tatsächlich unter dem gesamten vorliegenden Erfahrungsmaterial noch niemals beobachtet worden[2]). Vielmehr haben die am häufigsten vorkommenden Formen von Dampfdruckisothermen ausser für die reinen Stoffe keinen einzigen Punkt mit der geraden Verbindungslinie gemeinsam. Zur Darstellung dieser Fälle ist also die Planck sche Theorie genötigt, von der Hilfsannahme Gebrauch zu machen, dass beim Vermischen chemische Änderungen vor sich gehen.

Zwischen den Geltungsbereichen der Lösungstheorien von Dolezalek und Planck besteht daher kein Unterschied. Es erscheint uns nur konsequent, wenn die Voraussetzung: $D = 0$, bei Abwesenheit elektrolytischer Ionen, als Ausdruck einer besonderen Erfahrung an die Spitze der Theorie gestellt wird[3]).

[1]) Vgl. W. Ostwald, Allgem. Chemie II, **2**, 642 (1901)
[2]) W. Nernst, Theoret. Chemie, 7. Aufl., 108 (1913); vgl. auch die Figur ebendort.
[3]) Vgl. H. Cassel, Zeitschr. f. Physik **2**, 71 u. 146 (1920).

Charlottenburg, März 1922.

Prüfung der Kompressionsgleichung der Flüssigkeiten an den Daten von Amagat und Bridgman.

Von

H. Carl.

(Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Techn. Hochschule Danzig.)

(Eingegangen am 9. 3. 22.)

Die Ableitung der kinetischen Zustandsgleichung beruht auf der Voraussetzung, dass das Volumen gegenüber dem Eigenvolumen der Moleküle verhältnismässig gross ist. Infolgedessen ist ein genaues Zustandsgesetz für kleine Volumina von diesen Gesichtspunkten aus nicht ableitbar. Aus diesem Grunde hat A. Wohl[1]) ein Kompressionsgesetz für Flüssigkeiten auf Grund anderer Überlegungen abgeleitet. Er geht dabei von der Voraussetzung aus, dass die inneren Kräfte, die den Zusammenhalt der Flüssigkeiten bedingen, in ihrer Wirkung auf das Volumen einem Drucke äquivalent sind, der bei einem idealen Gase ohne inneren Druck die gleiche Volumenkompression gegen den thermischen Druck hervorbringen würde. Wird dieser, den inneren Kräften äquivalente Druck (innere Druck), mit K bezeichnet, so wird die Kompressionswirkung dieser Kräfte zu einem äusseren Druck p hinzukommen, also die Volumenabnahme von der Drucksumme $K+p$ abhängen.

Es ist nun nicht mehr wie bei den idealen Gasen direkte Proportionalität zwischen dem äusseren Druck und dem Volumen vorhanden, und so werden auch die Volumenänderungen nicht mehr ein immer gleicher Bruchteil des jedes Mal erreichten Volumens sein; deshalb findet A. Wohl, dass die Beziehung einfacher wird, wenn man

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 234 (1921).

die Volumenänderung als Bruchteil des Anfangsvolumens ausdrückt und als Kompressionskoeffizienten nicht wie bei den Gasen:

$$\beta = \frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dp}\right)_t,$$

sondern

$$\beta = \frac{1}{v_0}\left(\frac{dv}{dp}\right)_t$$

ansetzt. Durch Integration leitet sich daraus die Kompressionsgleichung (I) ab. Wenn man die Konstante, die den Einfluss des verschiedenen Anfangswiderstandes und der verschiedenen molaren und atomaren Entfernungen in verschiedenen Flüssigkeiten ausdrückt, mit α bezeichnet, so lautet die Differentialgleichung für die Kompression der Flüssigkeit:

$$\frac{1}{v_0}\left(\frac{dv}{dp}\right)_t = -\frac{\alpha}{K+p}.$$

Daraus ergibt sich bei der Integration:

$$\int_{v_0}^{v} \frac{1}{v_0}\left(\frac{dv}{dp}\right)_t = -\int_{p_0}^{p} \frac{\alpha}{K+p};$$

$$\frac{v_0 - v}{v_0} = \alpha \ln \frac{K+p}{K+p_0};$$

$$e^{\frac{v_0 - v}{v_0 \cdot \alpha}} = 1 + \frac{p - p_0}{K+p_0};$$

$$e^{\frac{v_0 - v}{A}} = 1 + \frac{p - p_0}{K+p_0}; \qquad \text{(I)}$$

$$v_0 \cdot \alpha = A. \qquad \text{(II)}$$

A. Wohl fand, dass für Äther nach den Amagatschen Werten α zwar nicht für den ganzen von Amagat geprüften Temperaturbereich, aber doch von 0—80° konstant war und die Temperaturabhängigkeit von K sich innerhalb des gleichen Bereiches durch die einfache Beziehung:

$$K = b\tau - c \qquad \text{(III)}$$

$$\tau = \frac{T_K}{T}$$

darstellen lässt.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Prüfung der Frage, ob sich die oben erörterten Beziehungen als allgemeine Kompressions-

gleichung der Flüssigkeiten verwenden lasse. Dazu wurde die Gleichung nicht nur an dem gesamten von Amagat für Drucke bis 1000 Atm.. gegebenen Material geprüft, sondern auch an den von Amagat bis 3000 Atm. und von Bridgman für eine Reihe von anderen Flüssigkeiten bis zu 12000 kg/qcm angegebenen Werten.

Zunächst mussten in jedem einzelnen Falle die Konstanten A und K wieder durch Probieren gefunden werden. Und zwar wurde A so variiert, dass sich aus der Gleichung mit diesem A ein für den ganzen Bereich passendes K ergab. Zur ersten Variation wurden die Experimentaldaten des untersten, des mittelsten und des obersten p-Wertes des ganzen experimentell geprüften Bereiches bei der Rechnung gewählt und dann die v-Berechnung mit den am besten passenden A und K an etwa fünf Werten des Bereiches ausgeführt. Dies führte oft noch zu kleinen Änderungen an den K-Werten, da das Optimum der Übereinstimmungen wegen der Unregelmässigkeiten in den Experimentaldaten leicht übergangen wurde. Oft stellten sich daher beim Berechnen der ganzen v-Reihe noch nötige kleine Änderungen in den A- und K-Werten heraus. Diejenigen A- und K-Werte, für die sich der beste mittlere Anschluss an die Experimentaldaten des ganzen Bereiches ergab, wurden nun auf die Konstanz der Beziehungen:

$$A = \alpha \cdot v_0 \tag{II}$$

$$K = b\tau - c \tag{III}$$

geprüft. Mit dem erhaltenen mittleren α wurden neue A- und entsprechende K-Werte errechnet, die in den Fällen, wo genaue Experimentaldaten vorlagen, der Bedingung der Gleichung der Geraden genügten. Diese Prüfung wurde rechnerisch ausgeführt, da die graphische Darstellung sich als nicht genau genug erwies. Unstimmigkeiten für einzelne Isothermen waren stets auf Unstimmigkeiten in den v_0-Werten zurückzuführen. Bei befriedigender Genauigkeit und Regelmässigkeit der Experimentaldaten wurde mit den so endgültig aus (II) und (III) erhaltenen A- und K-Werten durchweg ein besserer Anschluss erzielt als mit den nur durch Probieren erhaltenen. Näheres hierüber findet sich bei der Diskussion über die Zuverlässigkeit der Experimentaldaten und bei der Besprechung der Tabellen der einzelnen Stoffe.

Da die A-Werte der Gleichung $A = v_0 \cdot \alpha$ genügten, war die Bedingung für die Stoffkonstante α erfüllt. Die K-Werte eines Stoffes waren durch eine gerade Linie von der Gleichung $K = b\tau - c$ dar-

stellbar, was ebenfalls der Bedingung eines mit der Temperatur fallenden K entspricht, da K als innere Druckgrösse anzusehen ist.

Um über die Übereinstimmung der aus der Gleichung berechneten Daten mit denen aus den Tabellen und Versuchsreihen von Amagat und Bridgman ein Urteil zu erhalten, ist eine Kritik der Genauigkeit der in den Tabellen gegebenen Daten notwendig.

I. Die Daten von Amagat.

Die Daten von Amagat[1]), die sich über einen Druckbereich von 1000—3000 Atm. erstrecken, sind recht genau; das ist auch aus der Regelmässigkeit der Differenzreihen schon ersichtlich. Die Fehlergrenze dürfte im Mittel nicht mehr als 0·0006 betragen.

Schon Tammann[2]) stellte bei Prüfung seiner Zustandsgleichung für Drucke über 1000 Atm. an den Daten von Amagat fest, dass die geringen Abweichungen von 2—3 Einheiten in der letzten Stelle durchaus noch innerhalb der oben angegebenen Fehlergrenze liegen. Auch mit der vorliegenden Gleichung wird fast durchweg ein Anschluss erreicht, der sich in den Grenzen von 0—3 für die Abweichungen bewegt. Grössere Abweichungen von 6—8 Einheiten sind als durch Versuchsfehler bedingt anzusehen. Die Bildung der Differenzreihe bietet in solchen Fällen ein gutes Mittel, dies zu kennzeichnen.

In den Tabellen werden die Konstanten α, A und K, ferner als Bereich der Volumenänderung D die Differenzen der beiden Volumina beim kleinsten und höchsten gemessenen Druck gegeben und dazu der mittlere Fehler und der grösste Fehler in Prozent auf den Messbereich D bezogen.

Zur besseren Anschauung der guten Übereinstimmung der errechneten mit den experimentellen Daten werden bei den Amagatschen und bei den Bridgmanschen Daten für einige Stoffe die ausführlichen Tabellen der Differenzen v ber. — v beob. für die ganzen Isothermen dieses Stoffes gegeben. Diese Werte $\Delta v \cdot 10^4$ zeigen unmittelbar an, um wieviel das nach der Kompressionsgleichung berechnete Volumen gegenüber der Beobachtung zu gross oder zu klein ausfällt.

Die Daten für Methylalkohol zeigen auf allen vier Isothermen einen sehr guten Anschluss an die Gleichung. Bei der Isotherme 0° beträgt die grösste Abweichung bei $p = 400$ 4 Einheiten in der letzten

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. **6**, 29; **70**, 505.
[2]) Ann. d. Physik. **37**, 975 (1912).

Stelle. Dieses ist zugleich die grösste Abweichung überhaupt bei den Daten für Methylalkohol.

Methylalkohol.
Druckbereich 1—3000 Atm. $\alpha = 0.10193$.

p	$\Delta v \cdot 10^4$			
	0°	9.2°	23.85°	39.05°
200	+2	+2	+4	
400	+4	+2	+2	0
600	+3	+1	+2	−2
800	+2	+1	+3	−2
1000	+1	0	0	−1
1200	−2	0	−1	−1
1400	−2	0	0	−2
1600	−1	+2	0	−2
1800	0	−2	+1	−2
2000	+1	−1	0	0
2200	+1	−1	0	0
2400	+1	0	+1	+2
2600	0	0	+2	0
2800	0	+2	+2	0
3000	−4	+2	0	−1
$A = \alpha \cdot v_0$ . . .	0.10193	0.102196	0.10466	0.1064
K	1063.3	1005.8	921.2	842.5
Grösste Volumenänderung D . .	0.1360	0.1424	0.1516	0.1612
Mittlere Fehler % auf D	0.16	0.09	0.10	0.08
Grösste Fehler % auf D	0.3	0.15	0.26	0.12

In den Original-Tabellen findet sich für die vierte Isotherme die Temperaturangabe 30.05°. Mit dem hieraus berechneten τ-Wert liess sich der zu der Isotherme gehörige K-Wert nicht der Gleichung der Geraden einfügen. Einige Seiten weiter findet sich in der Originalarbeit für dieselbe Isotherme die Temperaturangabe 39.05°. Mit dieser Temperatur und dem zugehörigen τ-Wert fiel der K-Wert genau in die Gerade, so dass dieser Druckfehler in der Temperaturangabe durch die Erfüllung der Bedingungen der Gleichung berichtigt werden konnte.

Beim Äthylalkohol sind im Verhältnis zur sonstigen guten Übereinstimmung (bis auf 2 Einheiten in der letzten Stelle) die Abweichungen der berechneten von den beobachteten v-Werten für alle Isothermen unter p 1000 Atm. ziemlich bedeutend. Bei der Isotherme 9.6° z. B. liegen die drei grössten Abweichungen bei p 200, p 400 und p 600 Atm. mit 6, 8 und 9 Einheiten in der letzten Stelle. Für 40.35° liegen die grösseren Abweichungen bei p 600, p 800 und p 1000 Atm.

in der gleichen Grössenordnung. Von diesen Druckwerten an ist der Anschluss wieder sehr gut. Der Äthylalkohol zeigt hier ein Verhalten, das an die weiter unten erörterten Anomalien des Wassers erinnert. Seine Kompressibilität wird erst regelmässig von einer bestimmten Druckhöhe an — in diesem Temperaturbereich $p = 1000$ Atm. Es sei zur Anschauung auch hier eine Differenzreihe für die Volumina des unteren Isothermenteiles für den Druckbereich von $p = 1$ bis $p = 1200$ gegeben.

Äthylalkohol 9·60°.

p	v	Differenzreihe		$\Delta v \cdot 10^4$
1	1·0103			
		188		
200	0·9915		31	
		157		
400	0·9758		15	8
		142		
600	0·9626		27	6
		114		
800	0·9512		11	
		103		
1000	0·9409		8	
		95		
1200	0·9314			

Zu geringes oder zu starkes Abnehmen der Differenzen — erst recht natürlich eine Zunahme statt einer Abnahme — sind ein sicheres Zeichen für Unregelmässigkeiten in den Daten der Tabelle.

Äthylalkohol.

Druckbereich 1—3000 Atm. $\alpha = 0{\cdot}097506$.

	0°	9·60°	19·88°	30·65°	40·35°
$A = \alpha \cdot v_0$ . . .	0·097866	0·098873	0·099951	0·10113	0·10223
K	1045·9	982·0	920·0	858·2	808·5
Grösste Volumenänderung D .	0·1321	0·1383	0·1394	0·1518	0·1583
Mittlere Fehler % auf D. . . .	0·13	0·24	0·23	0·23	0·22
Grösste Fehler % auf D. . . .	0·23	0·6	0·4	0·53	0·5

Der Propylalkohol zeigt ein ähnliches Verhalten wie der Äthylalkohol in Übereinstimmung mit seiner noch vorwiegenden Wasserähnlichkeit. Auch hier liegen die etwas grösseren Abweichungen unter $p = 1000$. Für die Isotherme 0° sind die Abweichungen z. B. je 5 bei $p = 600$ und $p = 800$ und für 25·3° 9 Einheiten für $p = 600$ und 7 für $p = 800$ und 5 für $p = 1000$.

Propylalkohol.

	0°	9·75°	25·30°	39·72°
$A = \alpha \cdot v_0$	0·093849	0·096966	0·098483	0·099933
K	1165·0	1094·0	990·6	904·0
Grösste Volumenänderung D . .	0·1223	0·1283	0·1374	0·1456
Mittlere Fehler % auf D	0·20	0·30	0·32	0·27
Grösste Fehler % auf D	0·4	0·61	0·65	0·46

Hier wie im folgenden genügt zur Anschauung die Wiedergabe der Differenzreihen eines Isothermenteiles einer Isotherme des betreffenden Stoffes. Die unteren Experimentaldaten sind hier durchweg zu niedrig. In der Differenzreihe 9·75° zeigt sich dieses in dem Sprung in den Anfangsdifferenzen.

Propylalkohol 9·75°.

Druckbereich 1—3000 Atm. $\alpha = 0{\cdot}096035$.

p	v	Differenzreihe		$\Delta v \cdot 10^4$
1	1·0097			
		167		
200	0·9930		27	+ 5
		140		
400	0·9790		17	+ 6
		123		
600	0·9667		15	+ 8
		108		
800	0·9559		12	+ 7
		96		
1000	0·9463		8	+ 6
		88		
1200	0·9376		8	+ 4
		80		
1400	0·9296			+ 4

	Allylalkohol, $\alpha = 0{\cdot}090498$		Aceton, $\alpha = 0{\cdot}10038$	
	9·6°	35·8°	0°	35·5°
$A = \alpha \cdot v_0$	0·098474	0·10071	0·10038	0·10542
K	1208·6	1023·7	1014·9	753·91
Grösste Volumenänderung D . .	0·0877	0·0995	0·1331	0·1633
Mittlere Fehler % auf D	0·19	0·16	0·15	0·18
Grösste Fehler % auf D	0·33	0·33	0·4	0·3

Der Allylalkohol zeigt bereits durchweg einen guten Anschluss der berechneten Daten an die Experimentaldaten.

Für Aceton werden beide Isothermen gut wiedergegeben. Die grösste Abweichung von 5 bei $p = 400$ und die von 4 bei $p = 800$ in der Isotherme 0° sind aus der Differenzreihe bei dem sonst guten Anschluss als experimentelle Unregelmässigkeiten gekennzeichnet.

Aceton 0°.

p	v	Differenzreihe		$\Delta v \cdot 10^4$
1	1·0000			
		182		
200	0·9818		26	
		156		
400	0·9662		30	5
		126		
600	0·9536		4	
		122		
800	0·9414		19	4
		103		
1000	0·9311			

Die Isothermen für Äther von 1—3000 Atm. zeigen grössere Abweichungen als sonst bei den Amagatschen Daten vorkommen. Diese liegen im unteren Druckbereich bei 0°, 20·2° und 40·45° unter $p = 600$;

Äther 49·95°.

p	v	Differenzreihe		$\Delta v \cdot 10^4$
1	1·0865			
		748		
400	1·0117			+ 9
		230		
600	0·9887		44	+ 5
		186		
800	0·9701		20	+ 1
		166		
1000	0·9545		30	− 4
		136		
1200	0·9404		14	− 5
		122		
1400	0·9287		13	− 6
		109		
1600	0·0178		11	− 6
		98		
1800	0·9080		6	− 6
		92		
2000	0·8988			− 4

Starke Unstetigkeiten in der Differenzreihe.

Äther.

Druckbereich 1—3000 Atm. $\alpha = 0{\cdot}093679$.

	0°	20·2°	40·45°	49·95°
$A = \alpha \cdot v_0$	0·093782	0·096783	0·10011	0·10185
K	654·0	528·0	421·0	373·7
Grösste Volumenänderung D . .	0·1638	0·1860	0·2125	0·2266
Mittlere Fehler % auf D	0·22	0·10	0·13	0·19
Grösste Fehler % auf D	0·5	0·26	0·23	0·4

bei 49·95°, einer Temperatur, die schon über dem Siedepunkte liegt, reichen die grösseren Abweichungen (5—9 Einheiten) bis zu 2000 Atm. Auch in diesem Falle sind die unteren Daten als die unsichersten anzusehen.

Äthylchlorid zeigt für alle Isothermen von Amagat einen sehr guten Anschluss. Für die Isotherme 44° ist $v_0 = 1{\cdot}0103$ statt 1·0105 angenommen.

Äthylchlorid.

Druckbereich 400—2400 Atm. $\alpha = 0{\cdot}10348$.

p	$\Delta v \cdot 10^4$		
	0°	8·45°	44°
600	+2	+1	−1
800	0	+2	+1
1000	+2	0	0
1200	−1	0	+1
1400	+1	+1	+1
1600	+1	0	0
1800	0	0	0
2000	0	0	0
2200	0	0	+1
2400	+2	0	+1
$A = \alpha \cdot v_0$	0·099017	0·099986	0·10454
K	758·3	690·1	448·3
Grösste Volumenänderung D . .	0·0993	0·104	0·1269
Mittlere Fehler % auf D	0·12	0·08	0·05
Grösste Fehler % auf D	0·2	0·2	0·08

Beim Äthylbromid sind bei den Isothermen für 42·25° unter p 1000° einige grössere Abweichungen von 5·7 und 8 bei p 600, p 800 und p 1000. Die Differenzreihe kennzeichnet hier die Abweichungen bei der über dem Siedepunkt liegenden Isotherme als Versuchsfehler durch die Unsicherheit der Bestimmungen im unteren Druckgebiet.

Äthylbromid 42·25°.

p	v	Differenzreihe		$\Delta v \cdot 10^4$
400	1·0108			
		173		−5
600	0·9935		23	−7
		150		
800	0·9785		18	−8
		132		
1000	0·9653		10	−4
		122		
1200	0·9531		10	+2
		112		
1400	0·9419			−4

	Äthylbromid, $\alpha = 0{\cdot}10476$		Äthyljodid, $\alpha = 0{\cdot}10729$	
	10·1°	42·25°	10·6°	42·55°
$A = \alpha \cdot v_0$	0·10225	0·10589	0·10525	0·10856
K	919·0	694·6	1177·7	934·8
Grösste Volumenänderung D . .	0·1060	0·1166	0·0975	0·1114
Mittlere Fehler % auf D	0·12	0·40	0·17	0·25
Grösste Fehler % auf D	0·3	0·66	0·3	0·54

Das Äthyljodid zeigt bei den Isothermen 42·55° Abweichungen von 5 und 6 bei den v-Werten für p 600 und p 800. Auch hier ist die Unsicherheit der unteren Daten die Ursache.

Äthyljodid 42·55°.

p	v	Differenzreihe		$\Delta v \cdot 10^4$
400	1·0119			
		158		+6
600	0·9961		26	
		132		+5
800	0·9829		16	
		116		+3
1000	0·9713		11	
		105		+1
1200	0·9608		8	
		97		+1
1400	0·9511			0

Beim Äthylbromid und Äthyljodid zeigen die Differenzreihen am Anfang zu starke und im Anschluss daran zu geringe Abnahme. Dieser Sprung in der Stetigkeit am Anfang deutet auf die Unsicherheit der Anfangsdaten.

Beim Schwefelkohlenstoff zeigt die Isotherme 0° durchweg ausgezeichneten Anschluss. Bei 9·5°, ·29·95°, 41·25° und 49·15° sind die untersten v-Daten unsicher, grössere Abweichungen bis 8 Einheiten in einzelnen Stellen sind dadurch erklärt, da sie mit Unstetigkeiten in der Differenzreihe zusammenfallen.

Schwefelkohlenstoff 41·25°.

p	v	Differenzreihe		$\Delta v \cdot 10^4$
1	1·0500			
		130		
600	0·9982		16	+4
		114		
800	0·9852		9	+4
		105		
1000	0·9738		11	+2
		94		
1200	0·9633		7	+2
		87		
1400	0·9539			0

CS_2. $\alpha = 0.10585$.

	0°	9.15°	29.95°
$A = \alpha \cdot v_0$. . . .	0.1058	0.10691	0.10958
K	1360.0	1276.5	1107.5
Grösste Volumenänderung D . .	0.1232	0.1290	0.1436
Mittlere Fehler % auf D	0.15	0.23	0.19
Grösste Fehler % auf D	0.26	0.38	0.56

Die Isothermen des Phosphortrichlorids werden im ganzen Bereich gut wiedergegeben bis auf die drei untersten unsicheren v-Werte der Isotherme 42°. Vgl. die Unstetigkeit in der Differenzreihe.

Phosphortrichlorid 42.1°.

p	v	Differenzreihe		$\Delta v \cdot 10^4$
1	1.0509			
400	1.0124	152		+2
600	0.9972	132	29	+2
800	0.9840	115	17	+5
1000	0.9725	104	11	+1
1200	0.9621			

	CS_2		PCl_3, $\alpha = 0.10102$	
	41.25°	49.15°	10.1°	42°
$A = \alpha \cdot v_0$. . . .	0.11110	0.11221	0.10221	0.10616
K	1017.1	960.8	1163.7	917.3
Grösste Volumenänderung D . .	0.1525	0.1502	0.1301	0.1536
Mittlere Fehler % auf D	0.33	0.19	0.16	0.12
Grösste Fehler % auf D	0.26	0.53	0.23	0.33

II. Die Daten von Bridgman.

Die Daten von Bridgman[1]) sind durch Extrapolation der Versuchsdaten ausgeglichene Werte. In fast allen Fällen ist nur die Isotherme von 40° aufgenommen und zwar in zwei Versuchsreihen, von

[1]) Proc. Amer. Acad. Vol. 49, S. 1—114.

denen die erste sich nur auf den niederen Druckbereich bis 2500 kg/qcm erstreckte und dann die zweite den höheren Druckbereich von 2500 bis 12000 kg/qcm umfasste. Die Volumenmessungen sind jedesmal vorwärts und rückwärts für steigenden und fallenden Druck vorgenommen und die Mittelwerte beider Ergebnisse weiter verwendet. Die einzelnen Versuchsergebnisse sind unter Berücksichtigung der Materialkonstanten der Apparatur extrapoliert. Um die anderen Isothermen zu erhalten, sind von 20° zu 20° bei verschiedenen Drucken die Volumenänderungen durch die Temperatur bestimmt und hieraus die entsprechenden Daten für die Isothermen von 20°, 60° und 80° berechnet. Aus diesen Daten wurden dann die Isothermenwerte von den zu 10° dazwischen liegenden Temperaturen, also für 30°, 50° und 70°, durch Berechnung der mittleren Werte gefunden.

Nach Angabe Bridgmans[1]) sind die Daten für die unteren Druckbereiche bis 2500 kg/qcm die ungenauesten — wie auch Vergleiche mit den entsprechenden von Amagat und Richards[2]) für niedere Drucke bis 3000 Atm. gegebenen Daten beweisen. Diese Daten für den untersten Druckbereich, besonders die Ausgangsdaten für den untersten Druck, sind durch Extrapolation der gefundenen Werte unter Berücksichtigung der Werte dieser anderen Forscher und der thermischen Ausdehnungsformel:

$$v_t = v_0 (1 + at + bt^2 + ct^3)$$

berechnet worden. Die Übereinstimmung ist bei einigen Stoffen recht gut, bei den meisten aber wenig befriedigend. Die Heranziehung der Differenzreihen zur Kritik dieser Daten im Verein mit einer p, v-Kurve in grösserem Massstabe von 200 mm für v und 50 mm für je 500 kg/qcm gibt ein klares Bild der Verhältnisse und zeigt, dass die stärkeren Abweichungen der in der Tabelle gegebenen Werte von den nach der zu prüfenden Gleichung berechneten auf die Unsicherheit der Daten in der Tabelle zurückzuführen sind.

Wo in höheren Druckbereichen einzelne Werte plötzlich durch starke Abweichungen gegen sonst gut stimmende Werte aus der Reihe herausfallen, zeigt ebenfalls der Vergleich der Differenzen und eine Heranziehung der graphischen Darstellung in dem oben angegebenen Massstabe, dass es sich um Versuchsfehler oder durch die Extrapolation bedingte Unstimmigkeiten handeln muss. In einzelnen Fällen liessen sich Druckfehler nachweisen.

[1]) Originalarbeit, S. 6, Zeile 14.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 971—993 (1912).

Eine graphische Darstellung in so kleinem Massstabe, wie sie Bridgman in seiner Originalarbeit gibt: Für 0·1 ccm einen Massstab von 20 mm und für Werte von kg/qcm $= 10^{-3}$ einen Massstab von 10 mm, lässt naturgemäss diese Abweichungen durchaus verschwinden.

Da die zu prüfende Gleichung die unsicheren v_0-Werte, die in dem Druckbereich von 1—1000 kg/qcm liegen, zum Ansatz der Rechnung braucht, ist es verständlich, dass sich in Fällen, in denen diese Werte ungenau sind, Unstimmigkeiten ergeben müssen. Da die Bedingungsgleichungen für die Grössen A und K

$$a \cdot v_0 = A \quad \text{und} \quad K = b\tau - c$$

sich für alle Stoffe als gültig erwiesen, konnten Unstimmigkeiten bei falschen v_0-Werten durch Rückwärtsberechnung des v_0 aus der Gleichung unter gleichzeitiger Berücksichtigung der mittleren thermischen Ausdehnung und der Differenzreihen beseitigt werden. In allen Fällen gab eine entsprechende, meist recht geringe Änderung von v_0, die natürlich auch eine analoge Änderung der A- und K-Werte zur Folge hatte, einmal jetzt solche Werte für A und K, die den oberen Bedingungsgleichungen genügten, und dann auch einen guten Anschluss für die ganze Reihe von v-Werten der in Frage kommenden Isotherme. Da die Korrektion nur eines mit Sicherheit als ungenau anzusehenden Anfangswertes für v_0 nach den Bedingungen der Gleichung zu einem allseitigen guten Anschluss führt, ist diese als berechtigt anzusehen und der Erfolg gibt gleichzeitig einen Beweis für die Geltung und Richtigkeit der Gleichung und der hier zugrunde liegenden Bedingungen.

Bei den Amagatschen Daten beträgt im allgemeinen die Abweichung 1—2 und in einzelnen Stellen, wo auch die Differenzreihen Unregelmässigkeiten zeigen, bis 6 Einheiten. Wenn die berechneten Daten mit denen in der Tabelle von Bridgman im allgemeinen nicht so gut übereinstimmen, so ist einmal zu berücksichtigen, dass zwar die absolute Abweichung bei Bridgman grösser ist, aber die prozentuale Abweichung auf den Volumenbereich (Differenz des Volumens zwischen 0—12000 kg/qcm Druck) im Mittel sich ebenfalls um 0·5% hält. Weiter ist zu berücksichtigen, dass Bridgman zu seinen Daten auf einem kombinierten Wege gelangte, von dem er selbst sagt: „Es mag sein, dass durch die Übertragungen von einem Diagramm auf ein anderes öfters der so hineingetragene Fehler schliesslich den Experimentalfehler übersteigt." Wie erwähnt, wurden nur die Isothermen für 40° experimentell aufgenommen und daraus die Daten der anderen Isothermen durch Kombination der Werte für die thermische Ausdehnung bei kon-

stantem Druck unter Zuhilfenahme von graphischer Darstellung und Berechnung gefunden. Dann hat Bridgman diese Werte mit aus einer empirischen Kompressionsgleichung erhaltenen kombiniert und hieraus erst die endgültigen Daten für seine Tabellen festgelegt. Für die isotherme Kompression berechnet Bridgman die v-Werte nach dem Typ der folgenden Formel:

$$\Delta v = \alpha \left(\frac{p-500}{1000}\right)^8 + \beta \left(\frac{p-500}{1000}\right)^6 + \gamma \left(\frac{p-500}{1000}\right)^4 + \delta \left(\frac{p-500}{1000}\right)^2.$$

Die Konstanten dieser Gleichung α, β, γ und δ wurden so festgelegt, dass der Durchschnittswert für alle 11 Flüssigkeiten (ausser Chloräthyl) angewandt wurde. Der Druckanfangswert ist mit 500 angenommen. Zur Anwendung für jede einzelne Flüssigkeit mussten die 4 Konstanten mit einem Stoff-Faktor multipliziert werden, der so errechnet wurde, dass die Formel das berechnete Δv bei 7000 kg/qcm wiedergab. Nach der Formel wurden dann für jeden Stoff die Δv-Werte von 500 zu 500 bis 5000 kg/qcm und weiter von 1000 zu 1000 bis 12000 kg/qcm berechnet und aus den so erhaltenen Werten und den bereits, wie vorher dargestellt, gegeneinander ausgeglichenen Experimentaldaten wiederum unter Zuhilfenahme der graphischen Darstellung der Abweichung Mittelwerte gebildet. Diese Mittelwerte stellen dann die Daten der Tabellen von Bridgman dar.

Augenfällig ist, dass die Isotherme bei 40°, die unmittelbar gemessen ist, fast durchweg den besten Anschluss zeigt. Bei Chloräthyl gilt ebendasselbe für 20°, weil hier wegen des niedrigen Siedepunktes diese Isotherme direkt gemessen ist. Es scheint also doch, dass bei der Darstellung der übrigen Isothermen aus Experimentaldaten für die isobare thermische Ausdehnung und Extrapolation die Zuverlässigkeit der Daten in vielen Fällen erheblich vermindert wird. Die Fehler der Messung der Isotherme und die Fehler bei Messung der isobaren thermischen Ausdehnung addieren sich bei der Kombination der beiden Messungen. Auf die Zuverlässigkeit der Einzeldaten wird weiter unten eingegangen werden. Nur soviel sei schon gesagt, dass der Anschluss der Gleichung auch hier noch vollständig im Bereich der Fehlergrenzen liegt. Genau wie bei Amagat, wo die mittleren Abweichungen nur etwa $^1/_3$ des mittleren Fehlers betragen, bleiben auch hier die mittleren Abweichungen unter der Fehlergrenze und zwar liegen sie in der Nähe der mittleren Fehler der Messungen der Ausgangsisotherme, sind also geringer als der wahre mittlere Fehler, der aus beiden Messungsarten zusammen resultiert.

Bridgman gibt über die Grösse der Experimentalfehler an, dass im allgemeinen die mittlere Abweichung zweier Versuchsreihen für die isotherme Kompression 0·15%, auf die grösste Stempelverschiebung berechnet, und die mittlere Abweichung auf die mittlere isobare Ausdehnung von 20° zu 20° 2% beträgt. Fehlergrenze bei der Ablesung $^2/_3$%.

Der Methylalkohol zeigt, wie erwähnt, für die direkt gemessene Isotherme 40° den besten Anschluss.

Auch hier gaben die Differenzreihen ein klares Bild der Verhältnisse. Die v-Werte für den unteren Druckbereich sind recht unsicher, und auch weiter sind aus der Reihe herausfallende Werte im Hinblick auf die Differenzreihe sofort als falsche Werte gekennzeichnet. Die mittlere Abweichung der drei verschiedenen Messungen für die Isotherme 40° voneinander beträgt 0·0035 Zoll auf das Maximum der Stempelverschiebung von 2·07 Zoll, das sind 0·17% auf den Bereich. Die Abweichungen der Ausdehnungsmessungen von 20° zu 20° sind beträchtlich, sie betragen im Mittel 0·0011 Zoll auf die mittlere Stempelverschiebung von 0·070 Zoll. Das sind 1·6%.

Methylalkohol.

Druckbereich 1—12000 kg/qcm. $\alpha = 0{\cdot}083483$.

	20°	40°	60°	80°
$A = \alpha \cdot v_0$ . . .	0·10022	0·10261	0·1051	0·10772
K	890·7	783·6	689·2	605·6
Grösste Volumenänderung D . .	0·2679	0·2869	0·3055	0·3267
Mittlere Fehler % auf D	0·68	0·6	0·47	0·53
Grösste Fehler % auf D	1·1	1·0	1·1	1·0

Die mittlere Abweichung der Gleichung für die 4 berechneten Isothermen beträgt 0·6% der grössten Volumenänderung, ist also geringer als die mittleren Gesamtfehler. Die Übereinstimmung der Δv-Werte der Tabelle von 500 zu 500 kg/qcm mit denen von Amagat ist unten wenig befriedigend und die Abweichung beträgt von 1—500 10%, von 500—1000 2% und von 1000—1500 1%. Die Differenzreihe des unteren Teiles der Isotherme 20° wird als Beispiel gegeben (siehe folgende Tabelle).

Beim Äthylalkohol deuten die Differenzreihen ebenfalls auf Unregelmässigkeiten in den Daten der Tabellen. Hier kommen die bereits

Methylalkohol 20°.

p	v	Differenzreihe		$\Delta v \cdot 10^4$
1	1·0238			
		415		
500	0·9825		122	− 30
		293		
1000	0·9530		39	+ 45
		254		
1500	0·9276		65	− 26
		189		
2000	0·9087		32	− 27
		157		
2500	0·8930		19	− 30
		138		
3000	0·8792		13	− 31
		125		
3500	0·8663			− 23

Die Unstetigkeiten und Sprünge in der Differenzreihe deuten auf Unregelmässigkeiten in den Daten der Tabelle.

bei Amagat erwähnte Anomalieerscheinung und die Versuchsfehler in ihren Wirkungen zusammen. Auch hier zeigt die Isotherme 40° teilweise vorzüglichen Anschluss. Übereinstimmung einer Serie von drei Versuchen war 0·3% bei der Bestimmung der Isothermen Kompression. Bei der Messung der thermischen Ausdehnung war die mittlere Abweichung auf die Ausdehnung von 20° zu 20° 2·3%. Die Abweichungen der nach der Gleichung berechneten Volumenwerte von denen der Tabelle liegen also immer noch innerhalb der mittleren Versuchsfehlergrenzen.

Äthylalkohol. $\alpha = 0{\cdot}1006$.

	20°	40°	60°	80°
$\Delta = \alpha \cdot v_0$	0·10512	1·0745	0·10994	0·11256
K	1017·3	898·7	794·2	701·4
Grösste Volumenänderung D . .	0·2606	0·2867	0·2966	0·3252
Mittlere Fehler % auf D	0·37	0·28	0·18	0·27
Grösste Fehler % auf D	0·68	0·51	0·33	0·33

Äthylalkohol (Differenzreihe Isotherme 20°).

p	v	Differenzreihe		$\Delta v \cdot 10^4$
1	1·0212			
		418		
500	0·9794		130	− 1
		288		
1000	0·9506		49	− 14
		239		
1500	0·9267		53	− 7
		186		
2000	0·9081		28	− 11
		158		
2500	0·8923		23	− 14
		135		
3000	0·8786			− 17

Starke Unstetigkeiten in der Differenzreihe.

Der Propylalkohol wird für das weite Druckgebiet befriedigend dargestellt. Bei der Isotherme 20° sind stärkere Abweichungen im unteren Druckgebiet auf die gleichen Ursachen wie beim Äthylalkohol zurückzuführen. Für diese sei ein Teil der Differenzreihe gegeben.

Propylalkohol.

Druckbereich 1—12000 kg/qcm. $\alpha = 0.08701$.

	20°	40°	60°	80°
$A = \alpha \cdot v_0$	0·088516	0·090318	0·09233	0·094544
K	923·5	800·4	687·8	587·6
Grösste Volumenänderung D . .	0·2332	0·2495	0·2678	0·2983
Mittlere Fehler % auf D	0·5	0·34	0·3	0·3 (0·4) [1]
Grösste Fehler % auf D	1·1	0·56	0·5	0·57 (1·5) [1]

Propylalkohol (Isotherme 20°).

p	v	Differenzreihe		$\Delta v \cdot 10^4$
1	1·0173			
		393		
500	0·9780		111	+ 11
		282		
1000	0·9498		81	+ 24
		201		
1500	0·9297		46	+ 23
		155		
2000	0·9142		24	+ 12
		131		
2500	0·9011		17	+ 24
		114		
3000	0·8897		11	− 3
		103		
3500	0·8794			− 6

Die mittleren Abweichungen der beiden Versuchsreihen bei Bestimmung der Kompressibilität betrugen 0·0026 Zoll auf eine Fläche von 2 Zoll, das sind 0·13%, und bei der Messung der thermischen Ausdehnung von 20° zu 20° 0·0018 Zoll auf 0·07 Zoll, entsprechend 2·6%. Die v-Messung des unteren Druckbereiches zeigte gegenüber Amagat eine Abweichung von 2—3%.

Beim Isobutylalkohol zeigt die Isotherme 20° den geringsten Anschluss, in den übrigen Isothermen fallen nur die zwei Werte für v

[1] Wo einzelne v-Werte offenbar aus der Reihe herausfallen, sind die Prozente der mittleren Fehler und grössten Fehler zunächst ohne Berücksichtigung dieser sicher falschen Werte berechnet und die Prozentzahlen, die unter Einbeziehung der sicher falschen Werte resultieren, in Klammer daneben gesetzt. Siehe auch die folgenden Tabellen.

heraus. Die Abweichungen der zwei Kompressibilitätsbestimmungen voneinander sind im Mittel 0·12% und die bei der Wärmeausdehnung 1·1%. Übereinstimmung zwischen den zwei Reihen von Ablesungen für die Wärmeausdehnung zwischen den höchsten Temperaturen 60° bis 80° war nahezu vollkommen. Der Δv-Wert der Tabelle zwischen 1 und 500 kg/qcm bei 20° war 0·344 gegen Richards 0·0355. Der v_0-Wert in der Tabelle bei 80° $v_0 = 1{\cdot}0889$ wurde in der schon beschriebenen Art zu 1·0850 korrigiert.

Ausser der Differenzreihe für den unteren Teil der Isotherme 20° seien zur Kennzeichnung der herausfallenden Werte der anderen Isothermen auch noch die entsprechenden Stücke der Differenzreihen für diese gegeben:

Isobutylalkohol.

p	v	Differenzreihe		$\Delta v \cdot 10^4$
		20°		
1	1·0195			
		644		
500	0·9751		379	+ 23
		265		
1000	0·9486		47	− 1
		218		
1500	0·9286		47	− 5
		171		
2000	0·9097		30	− 4
		141		
2500	0·8956		7	− 24
		134		
3000	0·8822		17	− 19
		117		
3500	0·8705		13	− 16
		104		
4000	0·8601		10	− 15
		94		
4500	0·850			− 12
		40°		
1	1·0406			
		484		
500	0·9922		194	+ 10
		290		
1000	0·9632		49	− 10
		241		
1500	0·9391			− 11
		60°		
1	1·0625			
		532		
500	1·0093		207	− 32
		325		
1000	0·9768		62	− 14
		263		
1500	0·9505			− 7
		80°		
1	1·0880			
		603		
500	1·0277		244	− 21
		359		
1000	0·9918		61	− 32
		288		
1500	0·9630			− 14

Die unverhältnismässig grossen Differenzen bei den untersten Volumenwerten deuten auf Fehler in der Tabelle.

Isobutylalkohol. $\alpha = 0.092378$.

	20°	40°	60°	80°
$A = \alpha \cdot v_0$. . . .	0.094178	0.096128	0.09815	1.10023
K	884.6	783.8	695.7	616.7
Grösste Volumenänderung D . .	0.2533	0.2684	0.2845	0.2934
Mittlere Fehler % auf D	0.47	0.35	(0.45) 0.37	0.44
Grösste Fehler % auf D	0.9	0.7	(1.14) 0.5	1.1

Der Amylalkohol zeigt als höherer Alkohol im ganzen Bereich befriedigenden Anschluss bis auf die Isotherme von 80° mit Abweichungen von 0.6—0.8% bis 3000 kg/qcm. In den übrigen Isothermen fällt ein v-Wert bei 8000 kg/qcm durch die Differenzreihe als falsch gekennzeichnet heraus. Auch hier seien Differenzreihen der entsprechenden Isothermenstücke gegeben. Die Unregelmässigkeit der Differenzen ist hier besonders deutlich. v für p 1 bei 20° ist von 1.0181 zu 1.0171 korrigiert.

Amylalkohol.

p	v	Differenzreihe		$\Delta v \cdot 10^4$
		20°		
6000	0.8373			— 3
		122		
7000	0.8251		20	+ 7
		102		
8000	0.8149		+ 3	+ 16
		105		
9000	0.8244		— 9	+ 10
		96		
10000	0.7948			+ 4
		40°		
6000	0.8442			— 10
		132		
7000	0.8310		25	— 10
		109		
8000	0.8201		0	— 16
		109		
9000	0.8092		11	— 10
		98		
10000	0.7994			— 3
		60°		
6000	0.8501			— 11
		138		
7000	0.8363		25	— 7
		113		
8000	0.8250		1	+ 7
		112		
9000	0.8138		15	— 7
		97		
10000	0.8041			— 4

Die mittlere Abweichung bei der Kompressibilitätsbestimmung war 0.09% und bei der Bestimmung der thermischen Ausdehnung 3%.

Amylalkohol. $\alpha = 0.093188$.

	20°	40°	60°	80°
$A = \alpha \cdot v_0$	0.09478	0.096674	0.098621	0.10077
K	1053.5	927.0	815.9	716.8
Grösste Volumenänderung D . .	0.2389	0.2548	0.2701	0.2888
Mittlere Fehler % auf D	0.22 (0.30)	0.22 (0.27)	0.25 (0.27)	0.47
Grösste Fehler % auf D	0.4 (0.64)	0.4 (0.64)	0.44 (0.54)	0.8

Beim Aceton konnte Bridgman bei 20° die Volumina für Drucke über 8000 kg/qcm nicht mehr bestimmen, da das Aceton gefror. Für 80° war wegen des niedrigen Siedepunktes erst das Volumen von 1000 kg/qcm bestimmbar. Es sind hier nur die Isothermen von 20° bis 60° zur Prüfung der Gleichung herangezogen, da nur diese das Ausgangsvolumen bei $p\,1$ aufweisen. Hier ist ausnahmsweise bei der Isotherme bei 60° der beste Anschluss gegeben, weil hier die Schwierigkeiten der Volumenbestimmung am untersten wie am obersten Ende der Isotherme am geringsten sind, im allgemeinen ist der Anschluss befriedigend, so dass Angabe von Differenzreihen unterbleiben kann.

Bei der Kompressibilitätsbestimmung war der mittlere Fehler 0.25% und bei der Bestimmung der thermischen Ausdehnung 2%. v_0 für $p = 1$ bei 40° von 1.0585 zu 1.0578 korrigiert.

Aceton. $\alpha = 0.1039$.

	20°	40°	60°
$A = \alpha \cdot v_0$ . . .	0.10679	0.10998	0.11355
K	979.5	820.3	679.7
Grösste Volumenänderung D . .	0.2350	0.2941	0.3315
Mittlere Fehler % auf D	0.6	0.4	0.23
Grösste Fehler % auf D	0.8	0.9	0.33

Beim Äther sind die mittleren Versuchsfehler in beiden Fällen ziemlich bedeutend, nämlich 0.5% bei der Kompressibilitätsbestimmung (3 Versuchsreihen für 40°) und bei der Bestimmung der thermischen Ausdehnung 3% Abweichung der Ergebnisse der einzelnen Reihen voneinander. Die mittlere Abweichung der Gleichung von den Daten der Tabelle beträgt bei 20° 0.5% und steigt bis 0.8% bei 80°. Die

Erklärung hierfür bietet die zunehmende Unsicherheit der Daten des unteren Druckbereichs mit dem Steigen der Temperatur über den Siedepunkt. Die Differenzreihe bei 80° zeigt besondere Unregelmässigkeiten.

p	v	Differenzreihe		$\Delta v \cdot 10^4$
500	1·0387			
		481		
1000	0·9906		− 91	− 27
		390		
1500	0·9516		− 97	− 5
		293		
2000	0·9223		− 67	+ 17
		226		
2500	0·8997		−141	+ 26
		85		
3000	0·8912		+ 173	+ 26
		258		
3500	0·8654		− 119	+ 26
		139		
4000	0·8515			

v_0 500 ist nach den schon früher angegebenen Gesichtspunkten von 1·0387 zu 1·0357 korrigiert.

Äther. $\alpha = 0{\cdot}11358$.

	20°	40°	60°	80°
$A = \alpha \cdot v_0$ . . .	0·10996	0·11243	0·11499	0·11764
K	877·4	716·5	875.0	448·3
Grösste Volumenänderung D . .	0·2451	0·2628	0·2808	0·2992
Mittlere Fehler % auf D	0·5	0·58	0·7	0·8
Grösste Fehler % auf D	0·88	0·85	0·9	1·23

Das Äthylchlorid zeigt bei allen Isothermen fast durchweg vorzüglichen Anschluss. Nur der unterste Teil der Isotherme 80° zeigt wegen der Unsicherheit der Δv-Bestimmungen grössere Abweichungen:

Äthylchlorid 80°.

p	v	Differenzreihe	
500	1·0379		
		552	
1000	0·9827		− 169
		383	
1500	0·9444		− 203
		180	
2000	0·9264		+ 146
		326	
2500	0·8938		− 137
		189	
3000	0·8749		

Die mittleren Abweichungen der Daten der zwei Versuchsreihen voneinander betragen bei der Kompressibilitätsbestimmung 0·08% und

bei der Messung der thermischen Ausdehnung 3%. Die grossen Unstimmigkeiten lagen wegen des niedrigen Siedepunkts bei den unteren Drucken. Das Mittel über 2000 kg/qcm war nur 1·5%. Zur Berechnung nach der empirischen Gleichung von Bridgman für Δv waren hier andere Konstanten nötig, die graphisch für die Punkte 500, 2000, 5000 und 12000 kg/qcm festgelegt wurden. Die Übereinstimmung der Experimentaldaten mit den so berechneten Werten von Δv war nicht gleichmässig; grösste Abweichung + 7 Einheiten bei 3000 kg/qcm und − 24 bei 9000. Durch Mittelbildung zwischen den Experimentaldaten und den berechneten sind dann die endgültigen Isothermendaten der Tabelle erhalten. Die zu prüfende Gleichung zeigt somit auch hier nur Abweichungen, die innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Das Volumen $v_0 = 1{\cdot}0105$ bei 60° wurde zu 1·0165 korrigiert.

Äthylchlorid. $\alpha = 0{\cdot}1013$.

p	$\Delta v \cdot 10^4$			
	20°	40°	60°	80°
1000	+ 15	+ 13	− 10	− 34
1500	+ 13	+ 10	− 3	− 26
2000	+ 2	0	− 5	+ 2
2500	− 3	− 4	− 4	− 13
3000	− 3	− 2	+ 1	− 4
3500	− 6	− 3	+ 2	0
4000	− 12	− 10	− 5	− 5
4500	− 4	− 3	+ 2	+ 3
5000	− 5	− 6	0	+ 1
6000	+ 2	− 2	+ 6	+ 6
7000	+ 2	− 6	+ 4	+ 1
8000	+ 3	− 4	− 3	− 12
9000	− 6	− 13	− 3	− 13
10000	− 3	− 10	− 1	− 12
11000	− 1	− 4	+ 1	− 10
12000	− 1	+ 3	+ 3	− 6
$A = \alpha \cdot v_0$ . . .	0·098406	0·10081	0·10287	0·10514
K	442·8	340·0	250·0	170·0
Grösste Volumenänderung D . .	0·2538	0·2726	0·2879	0·3043
Mittlere Fehler % auf D	0·13 (0·23)	0·3	0·13	0·26
Grösste Fehler % auf D	0·48 (0·76)	0·52	0·27	0·43

Alle 4 Isothermen des Äthylbromid wurden durch die Gleichung gut wiedergegeben. Die unsicheren Volumina für p 500 bei 20° $v_0 = 0{\cdot}9478$ wurden zu 0·9458 und bei 60° 0·9824 zu 0·9834 korrigiert und allseitig

guter Anschluss dadurch erzielt bis auf die herausfallenden Werte bei p 3000, die sich in allen 4 Isothermen als falsch erwiesen.

Es sei die Differenzreihe für 80° gegeben, die die Unregelmässigkeiten besonders deutlich zeigt:

p	v	Differenzreihe	
1000	1·0018		
		364	
1300	0·9654		− 117
		247	
2000	0·9407		− 58
		189	
2500	0·9218		− 61
		128	
3000	0·9090		+ 58
		186	
3500	0·8904		

Die mittlere Abweichung der zwei Serien zur Bestimmung bei der isothermen Kompression war 0·12% und bei der thermischen Ausdehnung 2%. Die Übereinstimmungen mit Amagat und Richards für v im unteren Druckgebiet sind schlecht, Bridgman sagt selbst: „wie auch nicht anders zu erwarten war".

Δv 1—500 Bridgman 0·0536. Amagat 0·0492. Richards 0·446.

Äthylbromid. $\alpha = 0{\cdot}10862$.

p	$\Delta v \cdot 10^4$			
	20°	40°	60°	80°
1500	− 11	+ 3	+ 25	+ 28
2000	− 8	− 1	+ 18	+ 34
2500	− 8	− 22	+ 3	+ 19
3000	− 38	+ 42	− 37	− 23
3500	+ 7	− 5	+ 3	+ 14
4000	+ 3	− 3	+ 8	+ 15
4500	− 1	− 1	+ 5	+ 14
5000	+ 2	+ 5	+ 12	+ 20
6000	+ 3	− 1	+ 7	+ 11
7000	+ 2	0	+ 7	+ 5
8000	+ 1	+ 3	+ 3	− 4
9000	+ 6	0	+ 2	− 3
10000	+ 8	+ 1	0	− 2
11000	+ 8	+ 3	− 4	− 6
12000	+ 1	− 1	− 10	− 12
$A = \alpha \cdot v_0$ . . .	0·10273	0·10476	0·102798	0·10881
K	970·9	766·4	588·1	429·7
Grösste Volumenänderung D . .	0·1937	0·2072	0·2201	0·2341
Mittlere Fehler % auf D	0·3	0·14 (0·2)	0·3 (0·5)	0·53 (0·77)
Grösste Fehler % auf D	0·50	0·25 (0·6)	0·52 (1·1)	0·9 (1·8)

Das Äthyljodid zeigt für die zwei Isothermen 20° und 40° sehr guten Anschluss der Gleichung an die Daten der Tabelle. v_0 für p 1 bei 20° wurde von 1·0214 zu 1·0204 korrigiert. Die mittleren Abweichungen der Experimentaldaten der zwei Versuchsreihen betrugen 0·1% und 4·3% bei der Messung der thermischen Ausdehnung. Die Abweichung stieg auf 7·4% bei der Messung 60—80°, woraus die Unstimmigkeit der Daten bei 60° und 80° sich erklärt.

Die Differenzreihe 60° zeigt die Unregelmässigkeiten in der Abnahme der Differenzen:

p	v	Differenzreihe		$\Delta v \cdot 10^4$
1	1·0677			
		497		
500	1·0180		142	− 22
		355		
1000	0·9325		74	− 15
		281		
1500	0·544		60	+ 5
		221		
2000	0·9323		41	+ 15
		180		
2500	0·9143			

Der Vergleich der Δv-Werte von Bridgman mit denen von Amagat von 500 zu 500 kg/qcm bei 20° zeigt grössere Abweichungen:

Bridgman . . .	0·0509	0·0276	0·0233	0·0195
Amagat. . . .	0·0404	0·0269	0·0227	0·0154

Richards gibt bei 20° 0·0370 statt des Wertes 0·0429 für 1—500 in der Tabelle.

Äthyljodid. $\alpha = 0{\cdot}1019$.

	20°	40°	60°	80°
$A = \alpha \cdot v_0$ . . .	0·10403	0·10631	0·10874	0·11137
K	1051·8	921·8	807·9	705·9
Grösste Volumenänderung D . .	0·2616	0·2800	0·2984	0·3198
Mittlere Fehler % auf D	0·3	0·2	0·24 (0·4)	0·6
Grösste Fehler % auf D	0·5	0·4	0·4 (0·9)	1·0

Die Isothermen des Schwefelkohlenstoffs werden durch die Gleichung gut dargestellt. Die mittleren Abweichungen bewegen sich in den Grenzen von 0·2% bis 0·46%. Die Experimentaldaten der zweiten Versuchsreihe Bridgmans zeigten die Abweichung von 0·1%

und etwa 2%. Die Δv-Bestimmungen bei 40° im unteren Druckgebiet waren konstant höher als die von Amagat:

Bridgman . . .	0·0476	0·0295	0·0227	0·0198
Amagat. . . .	0·0387	0·0277	0·0222	0·0183

Beim CS_2 ist bei der Isotherme 80° v für p 1 von 1·092 zu 1·052 korrigiert.

Schwefelkohlenstoff. $\alpha = 0{\cdot}1049$.

	20°	40°	60°	80°
$A = \alpha \cdot v_0$ . . .	0·10737	0·11005	0·11303	0·11594
K	1174·9	1019·7	882·7	762·4
Grösste Volumenänderung D . .	0·2597	0·2808	0·3032	0·3257
Mittlere Fehler % auf D	0·2	0·24	0·4	0·46
Grösste Fehler % auf D	0·5	0·43	0·63	0·9

Für Phosphortrichlorid sind die Übereinstimmungen der Gleichung mit den Tabellen ebenfalls gut. Die mittleren experimentellen Abweichungen der zwei Versuchsreihen liegen bei 0·3% und 0·15%.

Die Übereinstimmung der Δv-Werte mit denen von Amagat bei 20° von 500 zu 500 ist im unteren Druckgebiet nicht besonders gut. Die auftretenden Abweichungen sind dadurch erklärt:

Bridgman . . .	0·0451	0·0263	0·0219	0·0187
Amagat. . . .	0·0396	0·0282	0·0224	0·0186

Phosphortrichlorid. $\alpha = 0{\cdot}09527$.

	20°	40°	60°	80°
$A = \alpha \cdot v_0$ . . .	0·097411	0·0998	0·10234	0·10507
K	1036·4	891·8	764·9	652·3
Grösste Volumenänderung D . .	0·2473	0·2667	0·2877	0·3111
Mittlere Fehler % auf D	0·44	0·15	0·04	0·35
Grösste Fehler % auf D	0·68	0·26	0·13	0·6

Zusammenfassend ist zu der Übereinstimmung der Gleichung mit den Daten von Bridgman hervorzuheben, dass der Anschluss in allen

Fällen innerhalb der Fehlergrenzen liegt und dass besonders herausfallende Werte auf Grund der vorliegenden Angaben über die Herleitung der Daten als unrichtig bezeichnet werden können. Eine Übersicht der Zahlenwerte für K ist in einer besonderen Tabelle, sowohl für die Amagatschen als auch für die Bridgmanschen Daten, gegeben.

Tabelle der K-Werte für steigende Temperaturen.
Messungen Amagat 1—3000 Atm.

Substanz							Gleichung für K
Methylalkohol	t	0°	9·2°	23·85°	39·05°		$K = 940{\cdot}3\,\tau - 703{\cdot}6$
	τ	1·879	1·818	1·728	1·644	—	
	K	1063·3	1005·8	921·2	824·5		
Äthylalkohol	t	0°	9·6°	19·8°	30·65°	40·35°	$K = 982{\cdot}46\,\tau - 812$
	τ	1·891	1·826	1·763	1·700	1·647	
	K	1045·9	982	920	858·2	808·5	
Propylalkohol	t	0°	9·75°	25·3°	39·72°		$K = 1044\,\tau - 887{\cdot}5$
	τ	1·966	1·898	1·799	1·716	—	
	K	1165	1094	990·6	904		
Allylalkohol	t	9·6°	35·8°				$K = 1148{\cdot}4\,\tau - 1010{\cdot}9$
	τ	1·928	1·767	—	—	—	
	K	1208·6	1023·7				
Aceton	t	0°	35·5°				$K = 1235{\cdot}9\,\tau - 1282{\cdot}5$
	τ	1·859	1·647	—	—	—	
	K	1014·9	752·9				
Äther	t	0°	20·2°	40·45°	49·95°		$K = 1057{\cdot}5\,\tau - 1154{\cdot}5$
	τ	1·71	1·592	1·489	1·446	—	
	K	654	528	421	375·7		
Chloräthyl	t	0°	8·45°	44°			$K = 1333{\cdot}7\,\tau - 1468{\cdot}4$
	τ	1·669	1·618	1·437	—	—	
	K	757·6	689·5	448·2			
Bromäthyl	t	10·1°	42·25°				$K = 1569{\cdot}5\,\tau - 1789{\cdot}9$
	τ	1·763	1·583	—	—	—	
	K	919	694·6				
Jodäthyl	t	10·6°	42·55°				$K = 1224{\cdot}5\,\tau - 1215{\cdot}1$
	τ	1·953	1·756	—	—	—	
	K	1176	934·8				
Schwefelkohlenstoff	t	0°	9·15°	29·95°	41·25°	49·15°	$K = 1310\,\tau - 1261$
	τ	2·001	1·937	1·808	1·739	1·696	
	K	1560	1276·5	1107·5	1017·1	960·8	
Phosphorpentachlorid	t	10·1°	42°				$K = 1225\,\tau - 1255$
	τ	1·973	1·772	—	—	—	
	K	1163·7	917·3				

Die Gleichung wurde zuletzt noch für Wasser nach den Bridgmanschen Daten für einen Temperaturbereich von $-10°$ bis $+80°$ bei einem Druckbereich von 0—12500 kg/qcm geprüft. Die Übereinstim-

Tabelle der K-Werte für steigende Temperaturen.
Messungen Bridgman 1—12000 kg/qcm.

Substanz		t	20°	40°	60°	80°	Gleichung für K
Methylalkohol	τ		1·7551	1·639	1·541	1·453	$K = 958{\cdot}18\,\tau - 786{\cdot}9$
	K		890·7	783·6	689·2	605·6	
Äthylalkohol	τ		1·761	1·649	1·550	1·462	$K = 1055{\cdot}07\,\tau - 841{\cdot}1$
	K		1017·3	898·7	794·2	701·4	
Propylalkohol	τ		1·828	1·715	1·612	1·520	$K = 1093{\cdot}03\,\tau - 1074{\cdot}19$
	K		923·5	800·4	687·8	587·6	
Isobutylalkohol	τ		1·879	1·759	1·654	1·560	$K = 839{\cdot}69\,\tau - 693{\cdot}15$
	K		884·6	783·8	695·7	616·7	
Amylalkohol	τ		2·119	1·984	1·865	1·759	$K = 935{\cdot}3\,\tau - 928{\cdot}5$
	K		1053·5	927	815·9	716·8	
Aceton	τ		1·732	1·621	1·523	—	$K = 1435{\cdot}2\,\tau - 1566{\cdot}1$
	K		979·5	820·3	679·7		
Äther	τ		1·593	1·491	1·402	1·322	$K = 1582{\cdot}9\,\tau - 1644{\cdot}3$
	K		877·4	716·5	575·0	448·3	
Chloräthyl	τ		1·555	1·455	1·368	1·290	$K = 1031\,\tau - 1160{\cdot}3$
	K		442·8	340·0	250·1	170·0	
Bromäthyl	τ		1·703	1·594	1·499	1·414	$K = 1876{\cdot}4\,\tau - 2224{\cdot}5$
	K		970·9	766.4	588·1	429·7	
Jodäthyl	τ		1·891	1·770	1·664	1·569	$K = 1074{\cdot}55\,\tau - 980{\cdot}07$
	K		1051·8	921·8	807·9	705·9	
Schwefelkohlenstoff	τ		1·865	1·746	1·641	1·548	$K = 1304{\cdot}4\,\tau - 1257{\cdot}8$
	K		1174·9	1019·7	882·7	761·4	
Phosphortrichlorid	τ		1·906	1·784	1·677	1·582	$K = 1185{\cdot}5\,\tau - 1223{\cdot}1$
	K		1036·4	891·8	764·9	652·3	

mung ist eine vorzügliche, wenn man berücksichtigt, dass in den unteren Druckgebieten bis 2500 kg/qcm die Anomalie im Verhalten des Wassers stört und erst oberhalb dieses Druckes das Wasser wieder ein Verhalten wie eine normale Flüssigkeit zeigt. Es sind in einer Tabelle die Werte für A und K und die mittleren und grössten Fehler auf den Volumenbereich gegeben. Erst von 50° ab nimmt K (der Wert für den inneren Druck) mit der Temperatur ab, eine Beobachtung, die mit der bisherigen Erfahrung vom Verhalten des Wassers übereinstimmt. α ist für den ganzen Temperaturbereich von $-10°$ bis $+80°$ konstant.

Im Anschluss daran seien die Daten des Äthylalkohols von Amagat für den Druckbereich 1—1000 und den Temperaturbereich 0° bis 198° in einer gleichen Tabelle besprochen. Der Alkohol zeigt hier die gleichen Anomalien bei dem geringen Druck bis 1000 Atm. α ist nicht für den ganzen Temperaturbereich konstant, mit 0·090784 wurden

für 0—80° vorzüglichster Anschluss erreicht (Abweichung 0—2), ebenso für 100° mit $\alpha = 0{\cdot}094$. Das letzte α gilt auch für 198°, die grössten Abweichungen betragen hier aber bis 11 Einheiten, was in der Unsicherheit der Δv-Messungen bei der hohen Temperatur begründet ist.

Wasser.

$\alpha = 0{\cdot}1243$. Bridgman 0—12500 kg/qcm.

	−10°	0°	22°	50°	80°
A	0·12451	0·12430	0·12457	0·12608	0·12769
K	2330·1	2494·4	2703·7	2748·8	2678·9
Grösste Volumenänderung D .	0·1418	0·1520	0·1952	0·2113	0·2216
Mittlere Fehler % auf D . . .	0·1 (0·28)	0·27	0·47	0·4	0·33
Grösste Fehler % auf D . . .	0·7 (1·69)	0·5	0·8	0·75	0·75

Äthylalkohol.

α für 0—80° = 0·090784.

α für 100—198° = 0·094. Amagat 1—1000 Atm.

	0°	40°	80°	100°	198°
A	0·090784	0·094787	0·099609	0·1059	0·12887
K	931·7	714·9	523·7	458·9	48·3
Grösste Volumenänderung D .	0·0661	0·0828	0·0973	0·1016	0·1856
Mittlere Fehler % auf D . . .	0·14	0·1	0·06	0·1	0·22
Grösste Fehler % auf D . . .	0·4	0·25	0·2	0·2	0·6

Die K-Werte nehmen zwar mit der Temperatur ab, aber nicht in einem stetigen Verhältnis, so dass sie sich nicht in die Gleichung einer Geraden bringen lassen. Diese Erscheinung ist wohl ebenfalls auf die von der Wasserähnlichkeit des Alkohols bedingte Anomalie unter 1000 Atm. zurückzuführen.

Zum Vergleich der Konstanten für die einzelnen Stoffe ist eine allgemeinere mittels der kritischen Daten reduzierte Form gewählt. Werden in der Gleichung (1) alle Druckgrössen in Bruchteilen des kritischen Drucks angegeben, so wird p zu

$$\frac{p}{p_K} = \pi$$

und die Druckgrösse K zu

$$K' = \frac{K}{p_K},$$

also

$$K' = \frac{b}{p_K}\tau - \frac{c}{p_K} = \frac{b}{p_K}\left(\tau - \frac{c}{b}\right).$$

Jetzt wird

$$\frac{p_K}{b} = \beta \quad \text{und} \quad \frac{c}{p_K} = \gamma,$$

wonach

$$K' = \frac{1}{\beta}(\tau - \gamma)$$

wird. Man erhält so aus:

$$\frac{v_0 - v}{v_0} = \alpha \ln\left(1 + \frac{p - p_0}{K + p_0}\right)$$

$$\frac{v_0 - v}{v_0} = \alpha \ln\left(1 + \frac{\pi - \pi_0}{\frac{1}{\beta}(\tau - \gamma) + \pi_0}\right) = \alpha \ln\left(1 + \frac{\beta(\pi - \pi_0)}{\tau - \gamma + \frac{\pi_0}{\beta}}\right).$$

Für $p_0 = 0$ wird auch $\pi_0 = 0$, und die Gleichung erhält die einfache Form:

$$\frac{v_0 - v}{v_0} = \alpha \ln\left(1 + \frac{\beta\pi}{\tau - \gamma}\right).$$

Die Konstanten α, β und γ sind zugleich mit den kritischen Daten in einer Übersichtstabelle zusammengestellt. Hier zeigt sich, dass die Konstanten eines Stoffes für die verschiedenen Druckbereiche der Messungen von Amagat und Bridgman voneinander abweichen.

Tabelle der Stoffkonstanten.

Stoff	T_k	p_k-Atm.	α Amagat	α Bridgman	β Amagat	β Bridgman	γ Amagat	γ Bridgman
Methylalkohol . .	513	78·5	0·10193	0·097886	0·083483	0·084639	0·74827	0·82124
Äthylalohol . . .	516·1	62·96	0·097506	0·1006	0·064081	0·061642	0·82648	0·7921
Propylalkohol . .	536·7	50·16	0·096035	0·08701	0·048047	0·047404	0·8500	0·98274
i-Butylalkohol . .	550·6	48·19	—	0·092378	—	0·059423	0·88021	0·82549
Amylalkohol . . .	621	(101·05)	—	0·093188	—	(0·11162)	—	0·99275
Allylalkohol . . .	544·9	—	0·090498	—	—	—	0·88021	0·88
Aceton	507·4	60	0·10038	0·1039	0·04855	0·043185	1·0378	1·0494
Äther	466·8	55·6	0·093679	0·11358	0·033664	0·056359	1·0937	1·0387
Äthylchlorid . . .	455·5	(52·73)	0·10348	0·1013	(0·039537)	(0·052832)	1·101	1·1255
Äthylbromid . . .	499	(57·86)	0·10476	0·10862	(0·046412)	0·031853)	1·1405	1·1844
Äthyljodid . . .	554	(60·06)	0·10729	0·1019	(0·061759)	(0·057739)	0·09245	0·91209
Schwefelkohlenstoff	546·4	72	0·10585	0·1049	0·057096	0·057019	0·96261	0·96429
Phosphorchlorür .	558·5	(76·09)	0·10102	0·09527	(0·069084)	(0·066288)	1·0241	1·0318

α liegt im Mittel bei 0·1. In der Reihe der Alkohole ist ein Fallen des α-Wertes mit steigendem Molargewicht zu beobachten. Äthylchlorid, -bromid und -jodid zeigen bei Amagat für gleichen Druckbereich ein Ansteigen von α mit dem Molargewicht.

Bei Bridgman sind für diese drei Stoffe die Druckbereiche verschieden, daher weisen die α-Werte keinen regelmässigen Gang auf. Die mit ( ) bezeichneten p_K-Werte und zugehörigen reduzierten β-Werte sind fraglich, da p_K-Bestimmungen für diese Stoffe nicht vorlagen und p_K nur annähernd nach der von Dr. Henglein gegebenen Beziehung

$$\lg T_1 = a \lg T_2 + b$$

aus der kritischen Temperatur des betreffenden Stoffes und seine Dampfdrucktabelle unter Beziehung zum Wasser als zweitem Stoff berechnet werden konnte[1]).

Die Beziehungen der Konstanten zur Natur der Flüssigkeiten wäre noch näher zu prüfen.

Zusammenfassung.

Die von A. Wohl aufgestellte Kompressionsgleichung

$$e^{\frac{v_0 - v}{A}} = 1 + \frac{p - p_0}{K + p_0} \text{ (I)}; \quad v_0 \cdot \alpha = A \text{ (II)}; \quad K = b\tau - c \text{ (III)};$$

wurde an den Isothermen von Amagat und an den Isothermen von Bridgman für je 12 Flüssigkeiten geprüft. K ist eine Druckgrösse für den inneren Druck der Flüssigkeiten und α ist eine Konstante, die den Einfluss des verschiedenen Anfangswiderstandes und der verschiedenen molaren und atomaren Entfernungen in den Flüssigkeiten ausdrückt. Jede normale Flüssigkeit hat für den ganzen Temperaturbereich 0—80° ein konstantes α aufzuweisen (Gl. II). Ebenso genügen die K-Werte in den Grenzen bei allen normalen Stoffen für steigende Temperaturen der obigen Gleichung (III).

Das Wasser zeigt hier die bekannte Anomalie in der Volumenänderung bis zu Drucken von 2500 kg/qcm. Erst von 50° an zeigt es mit steigender Temperatur ein regelmässiges Verhalten. α ist für den ganzen Temperaturbereich konstant, nur die K-Werte lassen sich, wie nach Obigem zu erwarten ist, nicht in die Gleichung einer Geraden bringen, da erst von 50° ab K mit steigender Temperatur abnimmt.

Ähnliche Anomalie zeigt Äthylalkohol für den unteren Druckbereich; bei den Daten von Amagat von 1—1000 Atm. ist α nicht

[1]) Henglein, Zeitschr. f. Elektrochemie 1920, S. 436.

über den ganzen Temperaturbereich von 0—198° konstant, und K nimmt nicht so stetig mit steigender Temperatur ab wie ausnahmslos bei allen normalen Flüssigkeiten, die geprüft wurden.

Die Übereinstimmung der nach der Gleichnng berechneten v-Werte mit denen der Isothermen von Amagat ist ausgezeichnet (im Mittel 0—2 Einheiten in der letzten Stelle bei einem mittleren Versuchsfehler von 6). Grössere Abweichungen sind als Versuchsfehler durch Bildung der Differenzreihen für die Volumina gekennzeichnet.

Bei Bridgman liegt der Anschluss über den weiten Druckbereich ebenfalls unter der mittleren Versuchsfehlergrenze, um 0·5% mittlere Abweichung; grössere Abweichungen erweisen sich als Versuchsfehler, was sich unter Heranziehung der genauen Versuchsangaben von Bridgman ergibt. Insbesondere ist dabei zu berücksichtigen, dass das kombinierte Verfahren, nach dem Bridgman seine Isothermen aus nur einer unmittelbar gemessenen abgeleitet hat, zu erheblichen Abweichungen führen muss. Auch hier sind die Differenzreihen ein gutes Kriterium. Die unmittelbar gemessenen Isothermen ergeben immer den regelmässigen Gang von Δv und den besten Anschluss an die hier geprüften Gleichungen (I), (II) und (III).

Die reduzierte Form der Gleichung, in der die Druckgrössen in Bruchteilen von p_K ausgedrückt werden, führt unter Einsetzung von

$$\frac{K}{p_K} = \frac{b}{p_K}\tau - \frac{c}{p_K} = \frac{1}{\beta}(\tau - \gamma)$$

zu

$$\frac{v_0 - v}{v_0} = \alpha \ln\left\{1 + \frac{\beta(\pi - \pi_0)}{\tau - \gamma - \frac{\pi_0}{\beta}}\right\},$$

woraus sich für $p_0 = 0$ die einfache Form

$$\frac{v_0 - v}{v_0} = \alpha \ln\left(1 + \frac{\beta\pi}{\tau - \gamma}\right)$$

ergibt.

In einer Tabelle sind die α, β und γ-Werte für die einzelnen Stoffe mit den kritischen Daten zur Übersicht zusammengestellt.

Physikalisch-chemische Untersuchungen an Tetralin und Dekalin.

Von

W. Herz und Paul Schuftan.

(Eingegangen am 10. 3. 22.)

Seit einigen Jahren stellt die chemische Industrie in grossen Mengen das Tetralin (Tetrahydronaphthalin) und das Dekalin (Dekahydronaphthalin) her, welche mit besonderem Erfolge als Lösungsmittel, als Brenn- und Kraftstoffe und als Schmiermittel Verwendung finden. Die vorliegende Abhandlung beschreibt eine Reihe physikalisch-chemischer Eigenschaften und Beziehungen der beiden Stoffe, die uns in liebenswürdigster Weise von der Tetralin-G. m. b. H. in Rodleben (Direktor Herr Dr. W. Schrauth) zur Verfügung gestellt waren. Wir möchten auch an dieser Stelle dafür unseren besten Dank aussprechen.

Reinigung und Siedepunkt.

Die Ausgangsstoffe zeigten beim Abkühlen auf 0° eine opalesz ierende Trübung, die von Wasserspuren hervorgerufen war. Diese wurden so fest gehalten, dass sie nur durch Destillation im Vakuum über metallischem Natrium beseitigt werden konnten. Die weitere Reinigung und Bestimmung der Siedepunkte erfolgte durch mehrfache Fraktionierung mittels eines Golodetz-Aufsatzes. Zur Wärmeisolation war der ganze Apparat mit Asbest umhüllt. Die Feststellung der Temperaturen erfolgte mit abgekürzten Thermometern (der Firma Dr. Siebert & Kühn), die von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht waren und sich bei unseren Versuchen vollständig im Dampf befanden. Die Siedepunkte bei 760 mm Druck für die schliesslich erhaltenen reinsten Fraktionen waren beim Tetralin 207·3° C. und beim Dekalin 191·7° C.

Nach Fertigstellung unserer Untersuchung erschien eine sehr ausgedehnte und wichtige Abhandlung von Schroeter[1]) über die chemischen Qualitäten und Umsetzungen des Tetralins, wobei angegeben war, dass ein vollständig reines Produkt von Tetralin nur durch Sulfurierung des Rohtetralins und Zerlegung des Tetralinnatriumsulfonates mit überhitztem Wasserdampf gewonnen werden kann. Zur Reinigung des Dekalins wurde Schütteln des Rohpräparates mit konzentrierter Schwefelsäure empfohlen. Zur Kontrolle haben wir auch nach den Schroeterschen Angaben Tetralin und Dekalin gereinigt. Die mit diesen Proben bestimmten physikalisch-chemischen Konstanten fallen innerhalb der Versuchsfehler mit den Werten zusammen, die wir an dem durch sorgfältigste Fraktionierung von uns erhaltenen Tetralin und Dekalin beobachtet hatten; bei den Verunreinigungen handelt es sich also, wie auch Schroeter angibt, nur um Spuren.

Dampfdruckkurven.

Die Dampfdrucke wurden durch Bestimmung der Siedetemperaturen bei verschiedenen Drucken ermittelt. Der Apparat bestand aus zwei ineinander gesteckten Fraktionierkolben, ähnlich wie es bei der Vakuumdestillation üblich ist. Zur Ausschaltung von Unregelmässigkeiten in der Saugwirkung der Wasserstrahlpumpe wurde in die Saugleitung ein aus einer Vierliterflasche bestehender Windkessel eingefügt. Die Messung der Temperaturen erfolgte wie vorher beschrieben; die Drucke wurden durch ein Quecksilbermanometer registriert.

Die auf diese Weise erhaltenen sehr zahlreichen Daten wurden zuerst mit Hilfe der Näherungsformel von van Liempt[2]) ausgewertet, und es zeigt sich in der Tat, dass die Dampfdrucke innerhalb eines nicht unbeträchtlichen Temperaturintervalles ungefähr der Gleichung einer geraden Linie entsprechen, indem beim Tetralin

$$\log p = -\frac{5{\cdot}07\ T_s}{T} + 5{\cdot}07$$

und beim Dekalin

$$\log p = -\frac{4{\cdot}805\ T_s}{T} + 4{\cdot}805$$

gesetzt werden kann (p Druck in Atmosphären bei der absolut gezählten Temperatur T; T_s der absolut gezählte Siedepunkt bei 760 mm).

---

[1]) Lieb. Ann. **426**, 1 (1922).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **111**, 280 (1920).

Sehr ausgezeichnet lassen sich unsere Dampfdruckwerte mit Hilfe der Nernstschen Dampfdruckformel wiedergeben, die in ihrer bequemsten Fassung (p in Millimetern)

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75 \log T - \frac{\varepsilon}{4{\cdot}571} \cdot T + C$$

zu schreiben ist; hierin bedeuten λ_0, ε und C drei von der Natur der Flüssigkeit abhängige Konstanten. Unter Benutzung der experimentell bestimmten drei Werte für Tetralin

p_1	52·5 mm	T_1	390·0°
p_2	76·0 mm	T_2	400·1°
p_3	760 mm	T_3	480·3°

nimmt die Nernstsche Dampfdruckformel den besonderen Ausdruck an:

$$\log p = -\frac{2681{\cdot}3}{T} + 1{\cdot}75 \log T - 0{\cdot}003214\,T + 5{\cdot}31446.$$

Die danach berechneten und die gefundenen Dampfdruckwerte gibt die folgende Zusammenstellung:

$t°$	p gef. mm	p ber. mm
93·8	20	20·57
103·0	30	30·30
140·0	118	118·2
150·0	162	163·0
167·5	273	274·5
206·2	740	740·0

Beim Dekalin wurden zur Berechnung der Formel die gefundenen Werte

p_1	39·6 mm	T_1	367·2°
p_2	76·0 mm	T_2	384·6°
p_3	750 mm	T_3	464·1°

verwendet. Die Dampfdruckformel folgt daraus zu:

$$\log p = -\frac{2395{\cdot}2}{T} + 1{\cdot}75 \log T - 0{\cdot}00270983 + 4{\cdot}62719$$

$t°$	p gef. mm	p ber. mm
102·4	54·5	54·29
127·0	128	128·5
140·3	195	195·15
172·1	471	472·6

Verdampfungswärmen.

Aus der Dampfdruckkurve lässt sich nach Clausius-Clapeyron die Verdampfungswärme angeben. Wir haben die Berechnung nach der bekannten Formel

$$Ml = 1{\cdot}985 \cdot 2{\cdot}303 \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \log \frac{p_2}{p_1}$$

(Ml die molekulare Verdampfungswärme) ausgeführt.

Beim Tetralin ist ganz nahe beim Siedepunkte

T_2 480·8 p_2 768·66 mm
T_1 479·8 p_1 751·28 mm.

Daraus folgt Ml gleich 10482 cal. und l, die Verdampfungswärme für 1 g, 79·32 cal.

Die Troutonsche Konstante $\frac{Ml}{T_s}$ wird $\frac{10482}{480{\cdot}3} = 21{\cdot}8$.

Beim Dekalin ist ganz nahe beim Siedepunkte

T_2 465·2 p_2 769·34 mm
T_1 464·2 p_1 751·94 mm.

Mithin ist Ml 9813 cal. und l 71·01 cal.

Die Troutonsche Konstante nimmt den Wert $\frac{9813}{464{\cdot}7} = 21{\cdot}1$ an.

Ebullioskopische Konstante.

Nach van 't Hoff ergibt sich die ebullioskopische Konstante E nach der Formel

$$E = \frac{RT_s^2}{l}.$$

Beim Tetralin ist daher

$$E = \frac{1{\cdot}985 \cdot 480{\cdot}3^2}{79{\cdot}32} = 5773$$

und beim Dekalin

$$E = \frac{1{\cdot}985 \cdot 464{\cdot}7^2}{71{\cdot}01} = 6036.$$

Diese ebullioskopischen Konstanten liegen im Vergleich zu anderen Flüssigkeiten sehr hoch und lassen das Tetralin und Dekalin daher zu Molekelgewichtsbestimmungen besonders geeignet erscheinen. Freilich steht dem wieder der hohe Siedepunkt aus praktischen Gründen entgegen.

Jedenfalls haben wir es aber unternommen, die Richtigkeit der von uns ausgerechneten ebullioskopischen Konstanten experimentell

zu prüfen. Wir bedienten uns dabei des üblichen Beckmann schen Apparates, bei dem der Siedemantel aus Porzellan bestand. Um trotz der anfänglich geschilderten Hygroskopizität des Tetralins und Dekalins ganz reine Lösungsmittel zu verwenden, wurde von einer möglichst reinen Fraktion eine geeignete Menge direkt in das Siedegefäss hineindestilliert. Als gelöster Stoff wurde Anthracen gewählt, dessen Siedepunkt (351°) genügend hoch ist, um bei dem Sieden der Lösung sich nicht mit zu verflüchtigen. Das Anthracen wurde von uns durch Umkristallisation aus heissem Benzol und Behandlung mit kaltem, verdünntem Alkohol gereinigt.

Bedeuten M das Molekelgewicht des Anthracens, G sein Gewicht, L das des Lösungsmittels und Δ die Siedepunktserhöhung, so beträgt

$$E = \frac{ML\Delta}{G}.$$

Versuche mit Tetralin:

L	14·22 g	14·22 g
G	0·4490 g	0·8465 g
Δ	0·994°	1·860°
E	5603	5562

Versuche mit Dekalin:

L	14·54 g	14·54 g
G	0·4588 g	0·7711 g
Δ	1·020°	1·720°
E	5750	5773

Die berechneten E-Werte, die sicherlich genauer sind, stimmen mit den gefundenen befriedigend überein.

Spezifische Wärmen.

Die spez. Wärme wurde mittels einer Quecksilberkalorifere durch ein in $^1/_{100}$ Grad geteiltes Beckmann thermometer in einem Weinhold schen Gefäss gemessen. Unter Benutzung der in den Landolt-Börnstein-Roth schen Tabellen angegebenen spez. Wärmen von Wasser, Eisessig und Toluol wurde zuerst der Wärmeinhalt der Kalorifere q zu 443·5 cal. und die Wärmekapazität w des Weinhold gefässes zu 16·23 cal. festgestellt. Wird das Gewicht des Tetralins oder Dekalins mit w_1 bezeichnet, so lässt sich die spez. Wärme c nach der Formel

$$c = \frac{q - w(t_2 - t_1)}{w_1(t_2 - t_1)}$$

berechnen. Die Messungen beziehen sich auf 15—18°.

	Tetralin	Dekalin
w_1	389·24 g	354·54 g
$t_2 - t_1$	2·565	2·835
c	0·403	0·395

Schmelzpunkte.

Die Schmelzpunkte wurden ermittelt, indem etwa 20 ccm Flüssigkeit zum Gefrieren (bei Tetralin Äther-Kohlensäureschnee, bei Dekalin flüssige Luft) gebracht wurden. Bei Zimmertemperatur wurde langsam auftauen gelassen und alle 10 Sekunden die Temperatur beobachtet. Beim Tetralin wurde ein Quecksilber-, beim Dekalin ein Weingeistthermometer benutzt. Die aus Zeit und Temperatur konstruierte Kurve lieferte den Schmelzpunkt bei

Tetralin zu $-35{\cdot}0°$ C. ($\pm 0{\cdot}5°$),
Dekalin zu $-124°$ C. ($\pm 2°$).

Schroeter gibt in seiner anfangs zitierten Untersuchung $-31°$ und $-125°$ an. Die Differenz von 4° beim Tetralin beruht vielleicht auf Ungenauigkeit des Thermometers.

Nach Lorenz[1]) ist das Verhältnis von absolut gezähltem Schmelzpunkt zu absolut gezähltem Siedepunkt im Mittel 0·68. Die Werte beim Tetralin 0·495 und besonders beim Dekalin 0·321 sind also auffällig niedrig.

Dichten.

Die Bestimmung der Dichten erfolgte mittels des Ostwald-Sprengelschen Pyknometers. Das Volum des Apparates wurde durch Auswägen mit über Kaliumpermanganat destilliertem Wasser bestimmt und auf 4° C. bezogen. Die Temperaturen wurden mit geeichten Thermometern gemessen.

Aus den Dichtewerten wurde die Mendelejeffsche[2]) Konstante K berechnet, indem

$$d_t = d_0(1 - Kt)$$

ist[3]) (d_t bedeutet die Dichte bei $t°$ und d_0 die Dichte bei 0°). Der Mittelwert der aus verschiedenen Dichten berechneten einzelnen K-Werte ist beim Tetralin $763 \cdot 10^{-6}$ und beim Dekalin $818 \cdot 10^{-6}$. Wie

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **94**, 240 (1916).
[2]) Ann. Chim. Phys. [6] **2**, 271 (1884).
[3]) Vgl. W. Herz, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 632 (1913).

gut die gefundenen und berechneten Dichten zusammenstimmen, zeigen die beiden Tabellen.

Tetralin.			Dekalin.		
$t°$	d	d ber.	$t°$	d	d ber.
0	—	0·9843	−0·2	0·8976	—
0·2	0·9842	—	0	—	0·8975
13·5	0·9743	0·9742	15·9	0·8858	0·8858
15·1	0·9731	0·9730	25·0	0·8789	0·8791
24·7	0·9658	0·9658	40·9	0·8674	0·8675
84·0	0·9210	0·9213	62·0	0·8521	0·8520
150·0	0·8718	0·8717	82·5	0·8369	0·8370
			147·2	0·7897	0·7894

Der Ausdehnungskoeffizient zwischen 15° und 25° kann nach der Formel

$$a = \frac{1}{t_1 - t} \frac{v_1 - v}{v}$$

ermittelt werden, wobei t_1 und t die Temperaturen und v_1 und v die dazu gehörigen spez. Volume sind.

a bei Tetralin 0·00078,

a bei Dekalin 0·00086.

Nach einer Angabe von Thorpe und Rücker[1]) kann man aus dem Ausdehnungskoeffizienten die kritische Temperatur annähernd berechnen. Nennen wir den Ausdehnungskoeffizienten bei 20° C a_{20}, so ist die absolut gezählte kritische Temperatur T_k

$$T_k = \frac{\frac{1}{a_{20}} + 293}{2}.$$

Setzen wir die obigen Werte von a in diese Gleichung ein, so ist

T_k bei Tetralin 789°,

„ „ Dekalin 724°.

Innere Reibung.

Die Bestimmung der auf Wasser bezogenen spezifischen inneren Reibung erfolgte mit Hilfe des bekannten Ostwaldschen Apparates[2]). Bezeichnen d die Dichte der zu untersuchenden Flüssigkeit und d_0 die

[1]) Journ. Chem. Soc. **1884**, 135; vgl. W. Herz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **112**, 278 (1920).

[2]) Vgl. W. Herz und Rathmann, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 589 (1913).

des Wassers bei der gleichen Temperatur und sind T und T_0 die entsprechenden Ausflusszeiten, so lautet der Ausdruck für die spezifische innere Reibung η

$$\eta = \frac{dT}{d_0 T_0}.$$

Mit Hilfe der bekannten absoluten inneren Reibung des Wassers lassen sich aus η die dazugehörigen absoluten inneren Reibungen ε durch Multiplikation berechnen.

Tetralin.

$t°$	d	η	$1:\eta$	ε	$1:\varepsilon$	$1:d$
25	0·9652	2·240	0·4463	0·02003	49·93	1·0359
50	0·9464	2·358	0·4243	0·01302	76·83	1·0566
75	0·9272	2·380	0·4203	0·009066	110·3	1·0785

Dekalin.

$t°$	d	η	$1:\eta$	ε	$1:\varepsilon$	$1:d$
25	0·8790	2·701	0·3703	0·02415	41·41	1·1376
50	0·8610	2·868	0·3487	0·01583	63·17	1·1615
75	0·8429	2·849	0·3511	0·01085	92·14	1·1864

Trägt man nach Batschinsky[1]) die reziproken Werte der absoluten inneren Reibung (Fluidität) $1:\varepsilon$ und die spezifischen Volume $1:d$ in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so soll eine Gerade resultieren. Diese Forderung ist sowohl beim Tetralin als auch beim Dekalin sehr angenähert erfüllt.

Oberflächenspannungen.

Nach Ramsay und Shields[2]) wurde die Messung der kapillaren Steighöhe nicht gegen Luft, sondern gegen den eigenen Dampf der Flüssigkeiten ausgeführt. Man hat dazu die Flüssigkeiten in einen mit Kapillaren versehenen Apparat unter Entfernung der Luft einzuschmelzen. Wir benutzten einen etwas abgeänderten Apparat von E. Ellenberger-Marburg, der aus einer etwa 10 mm weiten, zunächst oben offenen Röhre mit zwei angeschmolzenen Kapillaren bestand, die oben und unten mit dem Hauptrohr in Verbindung waren. Nach sorg-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 643 (1913).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 433 (1893).

fältiger Reinigung wurden etwa 10 ccm Flüssigkeit in das Rohr gebracht, das dann oben verjüngt wurde. Unter Erhitzung auf etwa 100° wurde nun evakuiert, so dass die Flüssigkeit kräftig siedete und die Luft verdrängte, worauf an der Verjüngung zugeschmolzen wurde. Zur Erzielung einer konstanten Temperatur wurde die ganze Vorrichtung vollständig in ein mit einem Kühler versehenes gläsernes Siedegefäss gehängt, in dem verschiedene Flüssigkeiten nacheinander zum Sieden gebracht werden konnten, deren Dämpfe den Kapillarenapparat erwärmten; ein gleichzeitig in dem Siedegefäss befindliches Thermometer zeigte die Temperatur an. Die Ablesung der Steighöhe in den Kapillaren geschah mittels eines Kathetometers, wobei der Meniskus durch eine mattierte elektrische Glühlampe von hinten beleuchtet wurde. Als siedende Heizflüssigkeiten dienten gereinigter Äther, Chloroform, Alkohol, Wasser und Anilin, so dass ausser der Zimmertemperatur die Temperaturen von etwa 35, 60, 78, 100 und 183° zur Verfügung standen.

Da Dekalin und Tetralin hohe innere Reibung besitzen, musste man nach den Erfahrungen von Ramsay und Shields auf Anomalien gefasst sein. Der Proportionalitätsfaktor in der bekannten Gleichung

$$MV^{2/3} \cdot \gamma = k\,(t_k - b - t),$$

wo MV das Molvolum, γ den Oberflächenspannungskoeffizienten, t_k die kritische und t die Versuchstemperatur bedeuten, fällt dann infolge von Verzögerungserscheinungen leicht etwas höher als der Normalwert 2·12 aus. Um die Verzögerungserscheinungen zu vermindern, durften die Kapillaren nicht zu eng sein, und es war zu erwarten, dass mit steigender Temperatur die k-Werte sich dem Normalwert besser anpassen. Die von uns benutzten Kapillaren hatten nach Auswägen mit Quecksilber den Radius r 0·02174 cm und 0·01485 cm. Aus der Steighöhe h berechnet man den Koeffizienten der Oberflächenspannung nach der Formel

$$\gamma = \frac{h \cdot r \cdot d \cdot g}{2} \quad \frac{\text{dynen}}{\text{cm}}$$

(d Dichte, g Erdschwere 981,1 cm/sek^{-2}). Die molekulare Oberflächenenergie sei mit α bezeichnet, dann ergibt sich k, der Temperaturkoeffizient, nach

$$k = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{t_2 - t_1}.$$

Aus der Gleichung $MV^{2/3}\gamma = k\,(t_k - b - t)$ kann man versuchen die kritische Temperatur zu berechnen; sie wird beim Tetralin zu 451° ($T_k = 724°$) und beim Dekalin zu 431° ($T_k = 704°$) gefunden.

Tetralin.

$t°$	d	h_1 cm	h_2 cm	γ_1	γ_2	α_1	α_2	k
13·3	0·9745	3·483	5·098	36·19	36·20	954·55	954·68	
36·7	0·9567	3·285	4·839	33·52	33·73	894·80	900·36	2·42
60	0·9396	3·105	4·550	31·11	31·14	840·80	841·38	2·32
78·45	0·9257	2·954	4·354	29·16	29·36	795·96	801·38	2·27
179·6	0·8496	2·200	3·187	19·93	19·73	576·07	570·05	2·17

Dekalin.

$t°$	d	h_1 cm	h_2 cm	γ_1	γ_2	α_1	α_2	k
11·8	0·8888	3·325	4·914	31·52	31·82	910·44	919·12	
33·6	0·8728	3·149	4·627	29·31	29·42	857·09	860·26	2·57
59·9	0·8535	2·930	4·310	26·67	26·80	791·55	795·32	2·48
77·7	0·8404	2·801	—	25·10	—	752·78	—	2·28
100·1	0·8239	2·632	3·865	23·13	23·20	702·72	704·85	2·20
183·6	0·7626	2·010	2·940	16·34	16·33	522·86	522·54	2·17

Durch Extrapolation findet man beim Siedepunkte

	γ	α
Tetralin	17·46	512·9
Dekalin	15·71	505·1

Berechnungen.

Um einerseits auf rechnerischem Wege noch einige weitere Eigenschaften des Tetralins und Dekalins kennen zu lernen und anderseits eine Reihe von Formeln zu prüfen, die Herz[1]) im Laufe der letzten Jahre veröffentlicht hat, sind die nachfolgenden Ausrechnungen angestellt worden.

Die kritische Temperatur T_k haben wir aus dem Ausdehnungskoeffizienten und aus der Oberflächenspannung bereits zu 789° und 724° für Tetralin und zu 724° und 704° für Dekalin ermittelt. Nach der Regel von Guldberg-Guye[2]) $T_s : T_k = 0{\cdot}64$ finden wir 750° und 726°. Als Mittel dieser Werte können wir setzen

T_k bei Tetralin 754°,
„ „ Dekalin 718°.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **109**, 293 (1920); **111**, 52 (1920); **112**, 278 (1920) **116**, 250 (1921); **118**, 202 (1921); Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 323 (1919); **26**, 109 (1920) **27**, 323 (1921).

[2]) Vgl. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **94**, 240 (1916).

Aus der kritischen Temperatur kann der kritische Druck p_k berechnet werden.

Wird die Summe der Wertigkeiten aller Atome in einer organischen Verbindung mit x bezeichnet (wobei Benzolkohlenstoffatome dreiwertig angesetzt werden müssen), so ist

$$p_k = \frac{T_k}{x\,0{\cdot}44}. \tag{1}$$

Nach Boutaric[1]) ist

$$p_k = \frac{T_k \cdot d_s}{0{\cdot}1176\,M} \tag{2}$$

(M Molekelgewicht, d_s Dichte beim Siedepunkt).

Zunächst nur für Paraffin abgeleitet scheint auch bei unseren beiden Stoffen zu gelten

$$p_k = \frac{2{\cdot}44\,T_k}{c \cdot M} \tag{3}$$

(c spez. Wärme). Man findet p_k für

	nach (1)	(2)	(3)
Tetralin	37·25	40·25	34·6
Dekalin	28·13	33·48	32·1.

Die kritische Dichte d_k ergibt sich nach Young[2]) aus der Formel

$$1 : d_k = \frac{R\,T_k \cdot 1000}{p_k \cdot 3{\cdot}75\,M}. \tag{1}$$

Nach Lorenz[3]) ist

$$d_k = \frac{1{\cdot}41 \cdot d_s}{3{\cdot}75}. \tag{2}$$

Man findet d_k bei

	nach (1)	(2)
Tetralin	0·3080	0·3115
Dekalin	0·2635	0·2846.

Die Verdampfungswärme l lässt sich nach folgenden Formeln berechnen:

$$l = \frac{p_k\,T_s}{T_k\,d_k}, \tag{1}$$

$$l = \frac{T_s}{0{\cdot}44 \cdot x \cdot d_k}, \tag{2}$$

---

[1]) Compt. rend. **155**, 1080 (1912).

[2]) Phil. Mag. **34**, 507 (1892).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **94**, 240 (1916).

$$l = \frac{0{\cdot}666\left(\frac{1}{a_{20}} + 293\right)}{0{\cdot}88\, d_k\, z}, \tag{3}$$

$$l = \frac{6{\cdot}993\left(\frac{1}{a_{20}} + 293\right)}{M}. \tag{4}$$

(a_{20} ist der Ausdehnungskoeffizient). l wird für

	nach (1)	(2)	(3)	(4)	gef.
Tetralin	79·19	76·6	83·8	79·6	79·32 cal.
Dekalin	70·86	66·5	69·0	69·9	71·01 „

Die ebullioskopische Konstante E ist zu berechnen

$$E = \frac{4\, T_k^2\, d_k}{3\, p_k}$$

und liefert für Tetralin 6098 statt gefunden 5773,
„ Dekalin 6278 „ „ 6036.

Weiterhin soll sein das kritische Molvolum:

$$\frac{M}{d_k} = 9{\cdot}24\, z.$$

Tetralin 425 statt mit den obigen d_k-Werten direkt etwa 426,
Dekalin 536 „ „ „ „ „ „ „ 504.

$$\frac{\frac{T_k}{p_k}}{\text{Atomanzahl}} = 0{\cdot}90$$

gefunden bei Tetralin gleich 0·89, bei Dekalin gleich 0·86.

$$\frac{\frac{T_k}{p_k}}{z} = 0{\cdot}44$$

gefunden bei Tetralin gleich 0·43, bei Dekalin gleich 0·41.

Im allgemeinen sind die gefundenen und berechneten Werte in befriedigender Übereinstimmung, und die Formeln von Herz bewähren sich also bei Dekalin und Tetralin in genügendem Masse. Dasselbe ist auch noch bei einigen weiteren Konstanzformeln von Herz und von Formeln über die Molrefraktion der Fall, doch soll auf deren Wiedergabe, um Platz zu sparen, hier verzichtet werden, da die

kritischen Werte sämtlich nur berechnet sind, so dass die Möglichkeit verschiedener Fehlerquellen vorliegt. Es soll nur kurz erwähnt werden, dass bei den Konstanzformeln aus der Arbeit in der Zeitschrift für anorganische Chemie **118**, 202 die für Tetralin und Dekalin ausgerechneten Konstanten um ein Geringes zu hoch ausfallen, welches Verhalten Herz auch bei Cyclomethylenverbindungen, denen die hydrierten Naphthaline nahe stehen, festgestellt hatte, und ebenso dass bei der Molrefraktion des Tetralins wegen der doppelten Bindungen die berechneten und gefundenen Werte um einige Einheiten differieren, was auch in andern Fällen bereits beobachtet war.

Verteilungsversuche.

Die Verteilungsversuche zwischen Wasser und Tetralin oder Dekalin wurden sämtlich bei 25° ausgeführt. Die zu lösenden Stoffe wurden sorgfältig gereinigt.

Jod zwischen Tetralin und Wasser.

Das Jod wurde titrimetrisch in beiden Schichten bestimmt. Unter *W* stehen die Millimole Jod in 10 ccm der Wasserschicht und unter *T* die entsprechenden Millimole in der Tetralinschicht.

W	*T*	*T* : *W*
0·00111	0·419	376
0·00228	0·885	388
0·00334	1·226	367
0·0111	3·609	324
0·0160	5·151	322

Innerhalb dieser Konzentrationen ist der Verteilungskoeffizient leidlich konstant, wenn auch die Neigung zu einem Gange bereits zu erkennen ist. Auch bei anderen Verteilungsversuchen mit Jod ist Ähnliches zu beobachten. Bei höheren Konzentrationen wird der Gang sehr stark.

Quecksilberchlorid zwischen Tetralin und Wasser.

Das Quecksilber wurde aus der wässrigen Schicht als *HgS* gefällt. Aus der Tetralinschicht wurde das Sublimat mit konzentrierter Kochsalzlösung ausgeschüttelt und dann als *HgS* bestimmt. Die Bezeichnungen sind entsprechend wie oben.

W	T	$W:T$
0·2185	0·02738	79·81
0·6533	0·08245	79·24
0·7287	0·08836	82·47

Der Verteilungskoeffizient kann als konstant gelten.

Essigsäure zwischen Tetralin und Wasser.

Die Essigsäure wurde mit Lauge titriert. Bezeichnungen wie oben.

W	T	$W:T$	$W:\sqrt{T}$
18·41	0·3464	53·1	31·3
34·22	0·9110	37·6	35·9
53·34	1·8470	29·0	39·3
123·45	10·754	11·5	37·7

Die Konstanz der letzten Kolumne deutet auf Doppelmolekeln der Essigsäure im Tetralin.

Pikrinsäure zwischen Tetralin und Wasser.

Die Pikrinsäure wurde titriert. Zur Feststellung eines konstanten Verteilungsverhältnisses durfte in der wässrigen Schicht nur die undissoziierte Menge berücksichtigt werden, welche man aus der Gesamtkonzentration berechnen kann, da nach Rothmund und Drucker[1] die Dissoziationskonstante der Pikrinsäure zu 0·164 bekannt ist. Aus der Gesamtkonzentration in Wasser W folgt der undissoziierte Anteil W_u aus der Gleichung[2])

$$W_u = W + 0{\cdot}082 - \sqrt{0{\cdot}164\ W + 0{\cdot}082^2}.$$

Bezeichnungen der Konzentrationen wie oben.

W	W_u	T	$T:W_u$
0·2425	0·0281	1·175	41·8
0·2108	0·0218	0·8984	41·2
0·1545	0·0123	0·5270	42·8
0·0901	0·00445	0·1964	44·1

Die Konstanz ist befriedigend.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 851 (1903).

[2]) W. Herz und H. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1138 (1906).

Jod zwischen Dekalin und Wasser.

Vgl. den entsprechenden Versuch beim Tetralin.

W	D	$D:W$
0·00298	0·217	72·8
0·00419	0·285	68·0
0·00518	0·337	65·0
0·00624	0·386	62·0
0·00833	0·500	60·0
0·00945	0·559	58·6

Essigsäure zwischen Dekalin und Wasser.

W	D	$W:D$	$W:\sqrt{D}$
52·52	0·490	107	2·37
97·64	1·458	67	2·56
108·2	1·838	59	2·53
127·6	2·901	44	2·37

Die Konstanz der letzten Reihe zeigt die Bildung der Doppelmolekeln im Dekalin.

Mischungen von Tetralin oder Dekalin mit Alkoholen.

Der Methyl- und Äthylalkohol wurden durch mehrtägiges Stehen mit Silberoxyd von Spuren Aldehyd befreit und durch Erhitzen mit gereinigtem Calciumoxyd und Calciumspänen am Rückflusskühler entwässert.

Der Butylalkohol war das synthetisch dargestellte normale Produkt, das uns in entgegenkommendster Weise vom Konsortium für elektrochemische Industrie in München zur Verfügung gestellt worden war. Auch an dieser Stelle sei dafür bestens gedankt. Die Entwässerung erfolgte mit metallischem Natrium und Destillation im Vakuum, da beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck das gebildete Natriumalkoholat auf den wasserfreien Alkohol einwirkt.

Die physikalischen Konstanten der benutzten Alkohole waren:

Methylalkohol: Siedepunkt bei 747 mm 64·1°. $d_{25/4}$ 0·7867.
Äthylalkohol: „ „ 766 „ 78·4°. $d_{25/4}$ 0·7847.
Butylalkohol: „ „ 110 „ 71·2°. $d_{25/4}$ 0·8037.

Tetralin und Methylalkohol sind nur beschränkt mischbar. Um einen Anhalt über die ungefähre Löslichkeit des Tetralins im Methyl-

alkohol zu gewinnen, verfuhren wir in der Weise, dass wir aus abgewogenen Mengen verschiedene Mischungen herstellten und ihre Dichten (d) bei 25° bestimmten. Dabei ergab sich eine geradlinige Beziehung zwischen Dichte und Prozentgehalt des Tetralins p, die wir zu

$$d = 0{\cdot}7867 + 0{\cdot}00157\,p$$

feststellen konnten. Darauf wurde durch 24stündiges Schütteln bei 25° eine gesättigte Lösung von Tetralin in Methylalkohol hergestellt und ihre Dichte gemessen. Mit Hilfe der obigen Gleichung ergab sich durch Extrapolation ein Gehalt von 50·6% Tetralin im Gemisch. Wassergehalt des Alkohols scheint die Löslichkeit des Tetralins stark zu vermindern. Äthyl- und Butylalkohol mischen sich mit Tetralin in jedem Verhältnis. Dekalin ist in Methyl- und Äthylalkohol so wenig löslich, dass keine Mischungen herstellbar sind. Dagegen mischen sich Dekalin und Butylalkohol völlig. Bestimmt wurden die Dichten d und die spez. inneren Reibungen η der Gemische bei 25°.

Tetralin-Methylalkohol.

% Tetralin	$d_{25/4}$	η	$1:\eta$
0	0·7867	0·627	1·596
5·10	0·7947	0·645	1·528
14·15	0·8090	0·696	1·437
23·79	0·8241	0·750	1·333
gesättigt	0·8661	1·012	0·988

Tetralin-Äthylalkohol.

% Tetralin	$d_{25/4}$	η	$1:\eta$
0	0·7847	1·216	0·8221
24·6	0·8245	1·310	0·7632
48·3	0·8645	1·427	0·7006
75·8	0·9158	1·669	0·5993
92·3	0·9465	1·952	0·5132
100	0·9656	2·240	0·4463

Tetralin-Butylalkohol.

% Tetralin	$d_{25/4}$	η	$1:\eta$
0	0·8037	2·752	0·3634
28·34	0·8441	2·346	0·4262
57·13	0·8878	2·075	0·4821
71·30	0·9105	1·995	0·5012
84·90	0·9335	1·990	0·5026
100	0·9656	2·240	0·4463

Dekalin-Butylalkohol.

% Dekalin	$d_{25/4}$	η	$1:\eta$
0	0·8037	2·752	0·3634
32·38	0·8262	2·518	0·3972
49·43	0·8385	2·402	0·4162
67·12	0·8520	2·331	0·4290
82·59	0·8640	2·370	0·4220
89·80	0·8702	2·422	0·4130
100	0·8790	2·701	0·3703

Beim Tetralin-Methylalkoholgemisch ist eine aus $1:\eta$ und dem Prozentgehalt konstruierte Kurve so gut wie geradlinig; beim Tetralin-Äthylalkoholgemisch ist die Kurve schwach gekrümmt. Bei den Butylalkoholgemischen findet man in den Prozentgehalt-Fluiditätskurven ein Maximum, das gerade bei bestimmten Molprozenten

1 Mol Butylalkohol + 2 Mol Tetralin

und

1 Mol Butylalkohol + 1 Mol Dekalin

liegt.

Breslau, Physik.-chem. Abteilung des chemischen Instituts der Universität.
März 1922.

Binäre Flüssigkeitsgemische.

Von

Gerhard C. Schmidt.

(Eingegangen am 30. 3. 22.)

Auf die Kritik meiner Arbeit über binäre Flüssigkeitsgemische[1]) seitens der Herren Faust[2]), Cassel[3]) und Alfred Schulze[4]) möchte ich nur kurz eingehen, da noch mehrere experimentelle Arbeiten über den Dampfdruck binärer Gemische bei niedrigen Temperaturen und die Wärmeentwicklung beim Mischen im Gange sind, deren Ergebnisse ich mit verarbeiten möchte. Ein grosser Teil der Einwände rührt daher, dass ich mich sehr kurz gefasst und meine Schlüsse hauptsächlich aus den Beobachtungen bei niederer Temperatur gezogen habe, da bei hohen Temperaturen die sich aus der Flüssigkeit entwickelnden Dämpfe nicht mehr den Gesetzen von Boyle und Dalton folgen und diese Beobachtungen daher nur im beschränkten Masse zur Prüfung der Dolezalekschen Theorie herangezogen werden dürfen.

An dieser Stelle sei darum nur das Folgende angeführt.

Der geradlinige Verlauf der Dampfdruckkurve von binären Flüssigkeitsgemischen kann nach Dolezalek erklärt werden:

1. Beide Stoffe A und B enthalten nur Monomoleküle und verbinden sich auch nicht miteinander.

2. Der eine Stoff A besteht nur aus Monomolekülen, der zweite B ist assoziiert. A vermag aber nicht B zu zersprengen — in manchen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 71 (1921).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 94 (1922).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 104 (1922).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 109 (1922).

Lösungsmitteln ist das Molekulargewicht gewisser Stoffe anomal gross; diese Stoffe zerfallen somit nicht in diesen Lösungsmitteln. Wenn *A* sich nicht mit *B* verbindet, bleibt der Molekularzustand beider Stoffe unverändert, und es ist daher ein geradliniger Verlauf des Dampfdrucks zu erwarten.

3. Beide Stoffe *A* und *B* sind assoziiert, bilden aber keine Verbindung miteinander und dissoziieren sich gegenseitig nicht.

4. Der eine Stoff *A* besteht nur aus Monomolekülen, *B* ist assoziiert; beim Mischen findet eine Dissoziation statt, hierdurch nimmt der Dampfdruck zu; hierzu gesellt sich eine gegenseitige Bindung der Moleküle, die die Dampfdrucke der Mischungen herabdrückt. Infolge der Übereinanderlagerung dieser beiden chemischen Vorgänge kommt ein geradliniger Verlauf der Dampfspannungen zustande, wenn beide Vorgänge sich gerade kompensieren.

5. Beide Stoffe sind assoziiert; beim Vermischen beider findet Dissoziation und Bildung von Verbindungen statt, so dass beide Einflüsse sich wie bei 4. kompensieren.

Betrachten wir hieraufhin die beiden Gemische Benzol-Toluol und Methyl-Äthylalkohol. Bei niedrigen Drucken sind die Dampfdruckkurven bei den Benzol-Toluol-Gemischen Gerade; bei höheren Temperaturen treten kleine Abweichungen in dem geradlinigen Verlauf auf, die vielleicht darauf zurückzuführen sind, dass die Dämpfe nicht mehr den Gesetzen von Boyle und Dalton folgen und die wir vernachlässigen wollen. Den geradlinigen Verlauf bei den Methyl-Äthylalkohol-Gemischen erklärt Herr Schulze[1]) nach 5. Über den geradlinigen Verlauf der Benzol-Toluol-Gemische äussert er sich nicht. Nehme ich mit Dolezalek an, dass Benzol stets monomolekular auftritt — was, wie ich schon in meiner ersten Abhandlung betonte, willkürlich ist, was wir aber als Tatsache einmal gelten lassen wollen — so bleiben behufs Erklärung der geradlinigen Dampfdruckkurve 1., 2. oder 4. übrig. Man kann somit den geradlinigen Verlauf erklären unter der Annahme,

[1]) Herr Schulze macht dabei aufmerksam auf die Analogie mit den Äthyläther-Bromoform-Dampfdruckkurven. Er übersieht hierbei aber einen sehr wichtigen Umstand. Die Äthyläther-Bromoform-Dampfdruckkurve weicht bei 25° von der Verbindungslinie ab; bei 75° ist sie dagegen beinahe eine Gerade. Die Kurven ändern sich somit mit der Temperatur, wie das auch zu erwarten ist, wenn eine Dissoziation eintritt und gleichzeitig sich eine Verbindung bildet. Ganz anders verhalten sich die Methyl-Äthylalkohol-Gemische; sie geben bei allen Temperaturen gerade. Somit müsste man bei diesen Gemischen annehmen, dass bei allen Temperaturen die Zunahme des Dampfdrucks infolge der Dissoziation gerade kompensiert wird durch die Abnahme infolge der Bildung der Verbindung.

dass Toluol monomolekular oder assoziiert ist. Man kann mir entgegenhalten, dass Toluol eine normale Flüssigkeit ist, d. h. keine grossen Abweichungen von der van der Waalsschen Gleichung zeigt und in Lösung normales Molekulargewicht zeigt, also sei es nicht assoziiert. Aber damit ist nicht viel gewonnen, denn jetzt wird die Entscheidung, ob das Molekül einfach oder zusammengesetzt ist, nicht auf Grund der Dolezalekschen, sondern auf Grund der van der Waalsschen Theorie gefällt. Und wie wenig dieser letzteren von Seiten der Anhänger der Dolezalekschen Theorie Gewicht beigelegt wird, geht daraus hervor, dass A. Schulze aus den fehlerhaften Messungen von Mangold berechnete, dass Toluol bei niedrigen Temperaturen fast vollständig aus Doppelmolekülen besteht, während das sich ganz analog verhaltende Benzol stets monomolekular sein soll. Man könnte den Fall 4 ausscheiden, weil es wenig wahrscheinlich ist, dass bei allen Temperaturen und Konzentrationen die Dissoziation des Toluols und Vereinigung des Toluols mit dem Benzol sich gerade so kompensieren, dass ein geradliniger Verlauf der Dampfdruckkurve zustande käme, aber dann bleibt der geradlinige Verlauf der Methyl-Äthylalkohol-Gemische zu erklären übrig. Scheidet für die Benzol-Toluol-Gemische 4. aus, so kommt auch 5. für die Methyl-Äthylalkohol-Gemische nicht in Betracht. Dann bleibt nur 3. übrig, d. h. assoziierte Flüssigkeiten können auch Gerade geben. Wenn aber zwei assoziierte Flüssigkeiten sich in bezug auf den Dampfdruck nicht zu beeinflussen brauchen, so gilt dasselbe selbstverständlich, wenn nur die eine Flüssigkeit assoziiert ist, die andere dagegen monomolekular ist, was Fall 2 entsprechen würde. Kurz, wie man es dreht, stets kommt man zu dem Ergebnis, dass der geradlinige Verlauf der Dampfdrucke nichts über den Molekularzustand der Bestandteile aussagt.

Man könnte noch folgendermassen schliessen. Toluol zeigt in Benzollösungen ein normales Molekulargewicht, also entspricht jedenfalls der geradlinige Verlauf der Dampfdruckkurve bei den verdünnten Lösungen dem monomolekularen Toluol; da diese Geradlinigkeit sich bis zu den stärksten Konzentrationen fortsetzt, so spricht dieser Verlauf zugunsten der Auffassung, dass das Toluol monomolekular bleibt und auch in reinem Zustand nur aus einfachen Molekülen besteht. Ich sehe davon ab, dass hierbei von den verdünnten Lösungen auf die konzentrierten und sogar auf den unvermischten Zustand extrapoliert wird. Aber dann wird man auch die folgende Forderung gelten lassen müssen. Äthylalkohol hat eine recht starke dissoziierende Kraft, also hat Methylalkohol in verdünnter äthylalkoholischer Lösung jedenfalls

das normale Molekulargewicht[1]). Der geradlinige Verlauf der Dampfdruckkurve entspricht somit bei den verdünnten Lösungen dem monomolekularen Methylalkohol; da diese Geradlinigkeit sich bis zu den stärksten Konzentrationen fortsetzt, so spricht dieser Verlauf zugunsten der Auffassung, dass der Methylalkohol monomolekular bleibt und auch in reinem Zustand nur aus Monomolekülen besteht. Diesem Schluss wird wohl niemand zustimmen, aber ebensowenig wird man aus der Geradlinigkeit der Benzol-Toluol-Kurven schliessen dürfen, dass Toluol in reinem Zustand monomolekular ist.

Noch ein paar Worte zu dem Aufsatz von Cassel. Nach Cassel beruht die Dolezaleksche Theorie auf folgenden Grundannahmen:

I. Monomolekulare Flüssigkeiten, die chemisch nicht aufeinander einwirken, entwickeln, wenn sie sich bei konstantem Druck vermischen, keine Mischungswärme.

II. Alle Abweichungen von dem durch I. gekennzeichneten Verhalten sind durch chemische Vorgänge beim Mischen bedingt.

Grundannahme III und IV übergehe ich, da sie nicht weiter in Betracht kommen.

Grundsatz I lässt sich weder beweisen noch direkt widerlegen, da wir nicht wissen, welche Flüssigkeiten monomolekular sind und wenn Wärme entsteht, werden die Anhänger der Dolezalekschen Theorie dies eben als ein Kennzeichen dafür ansehen, dass sich eine Verbindung gebildet hat. Jedenfalls, wenn Grundannahme I für Flüssigkeiten gilt, gilt sie erst recht für Gase. Wenn nichtideale Gase sich ausdehnen, so kühlen sie sich ab, indem dabei die inneren Kräfte überwunden werden (Joule-Thomson-Effekt); werden sie komprimiert, so wird Wärme frei. Mischt man nun SO_2 mit CO_2 oder SO_2 mit H_2, CO_2 mit Luft, SO_2 mit N_2, so tritt eine beträchtliche Kontraktion des Volumens ein[2]). Hierbei muss wie durch Kompression Wärme entstehen. Wenn also Gase beim Lösen, ohne dass sich chemische Verbindungen bilden, Wärme entwickeln, so wird dies erst recht bei Flüssigkeiten der Fall sein. Hierbei kommt es gar nicht darauf an, ob die Gase monomolekular oder etwas assoziiert sind, denn bei dem Zerfall in die einfachen Moleküle wird Wärme gebunden. Ich halte

[1]) Versuche hierüber liegen meines Wissens nicht vor, aber da die Salze in Äthylalkohol dissoziiert sind und nach Beckmann (Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 451 [1890]) alle möglichen Stoffe, wie organische Säuren, Alkohole usw. ein normales Molekulargewicht besitzen, so liegt der Schluss auf das normale Molekulargewicht des Methylalkohols auf der Hand.

[2]) F. Braun, Wied. Ann. **34**, 943 (1888).

daher die Grundannahme I für nicht richtig. Aber selbst wenn man annehmen wollte, dass die Gase hierbei chemisch aufeinander wirken, also Verbindungen von der Form N_2SO_2, N_2CO_2 usw. bilden, ist damit auch nichts gewonnen; denn alle nichtidealen Gase kühlen sich beim Ausdehnen ab und erwärmen sich beim Komprimieren. Will man dies letztere erklären, indem man annimmt, dass die Gase sich assoziieren, so folgt, dass es überhaupt keine monomolekulare Flüssigkeit gibt und damit ist der Dolezalekschen Theorie ebenfalls der Boden entzogen.

Ganz allgemein kann man sagen, dass das Lösen an sich unter Wärmeverbrauch stattfindet, indem eben die Zerteilung eine Arbeit bedingt. Gehen dann die abgelösten Teilchen in das Lösungsmittel, so wird, wenn sich die Molekeln dadurch alle einander nähern, ohne dass sie dabei sich chemisch verbinden, wie durch Kompression, Wärme entstehen; überwiegt diese den Wärmeverbrauch, so erscheint die Wärmetönung als entstehende Wärme. Diese Überlegungen sprechen ebenfalls gegen Grundannahme I.

Wir wollen aber trotzdem einmal die Richtigkeit dieser Grundannahmen zugeben, aber damit ist nach meiner Meinung behufs Bestimmung der Molekulargrösse einer Flüssigkeit nichts gewonnen. Denn es gelten nicht allein diese Grundannahmen, sondern man muss sie noch ergänzen durch folgende:

III. Assoziierte Flüssigkeiten, die sich nicht miteinander verbinden und sich gegenseitig nicht dissoziieren, entwickeln, wenn sie bei konstantem Druck vermischt werden, keine Wärme. Dies würde Fall 2 und 3 entsprechen.

IV. Keine Mischungswärme würde man entsprechend Fall 4 und 5 erhalten, wenn die eine oder beide assoziierten Flüssigkeiten beim Vermischen sich dissoziieren und gleichzeitig eine Verbindung eingehen, wenn die beiden hierbei entwickelten Wärmen sich gerade kompensieren.

Sehr klein ist die Mischungswärme Benzol-Toluol; wir wollen sie im Folgenden gleich Null setzen. Aus dem Fehlen der Mischungswärme folgt, dass, da Benzol stets als monomolekular angesehen wird, Toluol nach I monomolekular ist oder nach III oder IV assoziiert ist. Welcher von diesen Fällen vorliegt, lässt sich mit Hilfe der Dolezalekschen Theorie allein nicht entscheiden.

Noch kleiner als die Mischungswärme Benzol-Toluol ist die von Methylalkohol-Äthylalkohol. Da hier I nicht in Frage kommt, so wird man auf III oder IV zurückgreifen müssen. Jedenfalls zeigt das Experiment, und dieses ist in diesem Fall allein entscheidend: es gibt

assoziierte Flüssigkeiten, welche, wenn sie bei konstantem Druck miteinander gemischt werden, keine Mischungswärme zeigen. Aus dem Fehlen der Mischungswärme lässt sich ebensowenig ein Schluss auf die Molekulargrösse ziehen, wie aus den Dampfdruckkurven.

Weitere Einwände gegen die Dolezaleksche Theorie möchte ich, wie ich schon in der Einleitung betonte, auf später verschieben; dabei wird sich von selbst die Gelegenheit ergeben, auf einige weitere Ausführungen der obengenannten Herren zurückzukommen.

Ich gebe Herrn Cassel gegenüber ohne weiteres zu, dass die Dolezaleksche Theorie viel einfacher ist, als die komplizierten Ansätze von van der Waals und H. Jahn; aber Einfachheit und Richtigkeit sind zwei ganz verschiedene Dinge. Ich persönlich bedaure, dass die Dolezaleksche Theorie den Tatsachen nicht gerecht wird, denn mit Hilfe derselben würde es sicher viel leichter möglich sein, die konzentrierten Lösungen einheitlich zusammenzufassen, als dies mittels der van der Waalsschen Theorie der Fall ist. Ich sehe aber augenblicklich keine Möglichkeit, die Dolezaleksche Theorie zu halten.

Münster i. W., 28. März 1922.

Über einige Fundamentalbegriffe der Kolloidchemie. II[1].

Elektrische Teilchenladung und der neue Begriff „Mizelle".

Von

Richard Zsigmondy.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 31. 3. 22.)

I. Überblick.

Zu den wichtigsten Ergebnissen der Kolloidforschung gehört die Erkenntnis, dass die Ultramikronen der Kolloidlösungen meist elektrisch geladen sind. Ist doch die Beständigkeit vieler Hydrosole gebunden an das Vorhandensein einer elektrischen Ladung. Hierin stimmen sie überein sowohl mit gewöhnlichen Suspensionen wie mit Elektrolytlösungen; die Hydrosole nehmen in der Tat eine Mittelstellung ein zwischen mikroskopischen und molekularen Zerteilungen.

1. Zwei Anschauungen über das Wesen der Kolloidteilchen und ihrer elektrischen Ladungen.

Diese Mittelstellung der Kolloidlösungen brachte es mit sich, dass die elektrischen Ladungen der Kolloidteilchen unter zwei ganz verschiedenen Gesichtspunkten betrachtet wurden. Je nach der Art der Systeme und dem Standpunkte des Forschers wurde einmal die elektrische Ladung ganz unter dem Gesichtspunkt der Doppelschichttheorie, ein andermal ganz unter dem der Dissoziationstheorie zu erklären versucht. Die eine Lehre sieht in den Hydrosolen nichts weiter als fein-

[1] I. Abhandlung siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 14 (1921).

teilige Suspensionen (Bredig, Barus und Schneider u. a.), die andere nichts weiter als echte Lösungen von Nichtelektrolyten oder als Elektrolytlösungen von Salzen mit hohem Molekulargewicht (Wyrouboff, Jordis, Malfitano und neuerdings auch Wo. Pauli).

Es sind in der Tat zwei ganz verschiedene Vorstellungen, welche sich hier gegenüberstehen: Die eine, welche die physikalischen Eigenschaften makroskopischer und mikroskopischer Teilchen auf die Kolloide überträgt, die andere, welche von den Erfahrungen und Lehren der Chemie und Elektrochemie ausgeht.

Nach der einen Vorstellung müsste man ein möglichst gleichartiges Verhalten der Kolloidlösungen erwarten; man hätte eigentlich nur zwei grosse Gruppen von Solen zu unterscheiden: Solche mit positiv geladenen und solche mit negativ geladenen Teilchen, zwischen denen die mit unelektrischen Teilchen stehen. Das ganze Verhalten der Kolloidlösungen müsste durch rein physikalische Gesetze beherrscht werden und die chemische Natur der zerteilten Substanz keinerlei oder nur einen sekundären Einfluss auf ihr Verhalten ausüben.

Die andere Vorstellung gibt eine recht gute Erklärung für das durchaus individuelle Verhalten der Hydrosole, übersieht aber, dass — einzelne Fälle ausgenommen[1]) — die Kolloidlösungen Teilchen enthalten, die aus Tausenden, ja oft aus vielen Millionen von Atomen bestehen, und dass diese Teilchen schon aus diesem Grunde nicht als Dissoziationsprodukte gewöhnlicher Moleküle eines Salzes angesehen werden können.

Die Existenz der zahlreichen Übergangsglieder zwischen Suspensionen und Kristalloidlösungen führte notwendig zum Zusammentreffen der beiden eingangs charakterisierten Vorstellungen und zu einer neuen Fragestellung: Wie ist die Ladung der Ultramikronen und die elektrische Doppelschicht vom Standpunkt der Dissoziationstheorie der Elektrolyte zu erklären?

2. Elektronenladungen.

Sind es überhaupt Ionen, die die Ladung bewirken, oder handelt es sich wie bei der Reibungselektrizität oder Berührungselektrizität um Potentialdifferenzen, die durch ungleiche Verteilungen von Elektronen zwischen Teilchen und Medium zustande kommen können? Zu dieser Vorstellung würde man unter anderem gelangen, wenn man

[1]) Hämoglobinlösung und Lösungen von Farbstoffen, wie Benzopurpurin, Congorot usw., die als molekular- bzw. ionendispers anzusehen sind.

die Coehnsche Regel in Betracht zieht, nach der Stoffe mit höherer Dielektrizitätskonstante sich in Berührung mit anderen Stoffen positiv aufladen. Aber schon Coehn hat am Beispiel des kolloiden Eisenoxyds gezeigt, dass die Verhältnisse bei Kolloiden nicht so einfach liegen. Andererseits deuten die negative Ladung der meisten Suspensionen in Wasser sowie auch vieler möglichst elektrolytfreier Hydrosole wie auch andere Umstände darauf hin, dass bei reinen (schutzkolloidfreien) kolloiden Metallen, vielleicht auch bei den Sulfiden Elektronenladungen eine gewisse, möglicherweise eine wesentliche Rolle spielen können.

Das übereinstimmende Verhalten der reinen kolloiden Metalle bei der Elektrolytfällung und die Schwierigkeit, bei ihnen irgendeine spezifische Ionenreaktion festzustellen, spricht jedenfalls zugunsten dieser Auffassung.

3. Ionenladungen.

Sowie aber Ionen, wenn auch nur in geringer Menge vorhanden sind, gewinnen sie einen dominierenden Einfluss auf die Teilchenladung[1]). Die Möglichkeit, Ultramikronen durch Spuren von Aluminiumchlorid, Thoriumnitrat usw. umzuladen, beweist neben unzähligen anderen Beobachtungen die Notwendigkeit, in erster Linie Ionen als Ursache der elektrischen Ladung in Betracht zu ziehen. Wohl alle Anhänger der Doppelschichttheorie dürften davon überzeugt sein, und viele von ihnen haben selbst den Einfluss der Ionen auf die Teilchenladung festgestellt.

Hierin also herrscht Einigkeit. Leider ist diese gestört worden durch zwei andere Fragen: Auf welche Ursachen ist die Entstehung oder Anreicherung von Ionen an den Kolloidteilchen zurückzuführen; und wo ist der Sitz der Anreicherung, im Inneren der Kolloidteilchen, an ihrer Oberfläche oder in der diese umgebenden Flüssigkeitshülle? Hierin unterscheiden sich die Ansichten von Bredig, Billitzer, Freundlich, Fajans, Michaelis, Mukherjee und anderen Forschern, die sich alle um die Entwicklung der Kolloidchemie grosse Verdienste erworben haben.

Eine dritte Frage gibt gleichfalls Veranlassung zu Meinungsverschiedenheiten: Welche Ursachen liegen der Entladung durch Elektrolytzusatz zugrunde? Ionenadsorption, ungleiche Verteilung der Ionen in Dispersionsmittel und disperser Phase,

[1]) Selbst bei Berührung von Amalgamen mit Isolatoren, spielen, wie Coehn und Lotz gezeigt haben, Ionen unter Umständen eine Rolle (Zeitschr. f. Physik **5**, 242 (1921).

elektrische Anziehung oder chemische Reaktionen, Zurückdrängen der Dissoziation von Elektrolyten, die die Ladung bedingen oder anderes?

Es scheint mir, dass diese Fragen sich nicht allgemein beantworten lassen, wohl aber von Fall zu Fall, und dass sie gegenüber der vorher erwähnten Frage: Welches sind die aufladenden Ionen — ganz in den Hintergrund treten sollten. Denn erst die Kenntnis der Ionen, welche die Ladung bewirken, gibt eine Erklärung für die spezifischen Reaktionen der Kolloidlösungen, ähnlich, wie eine reaktionsfähige Gruppe — NH_2, — $COOH$ usw. an einer sonst indifferenten Kohlenstoffgruppe die wichtigsten Reaktionen der betreffenden organischen Verbindung voraussehen lässt[1]); die Kenntnis der Ionenladungen ist auch eine Vorbedingung für die korrekte Beantwortung der dritten Frage. Man wird nicht nötig haben, Ionenadsorption oder die Mitwirkung ausschliesslich elektrischer Kräfte bei der Elektrolytkoagulation anzunehmen, wenn man weiss, dass das aufladende Ion mit einem der hinzugefügten eine unlösliche Verbindung eingeht; man wird vielmehr in diesem Falle eine chemische Reaktion annehmen. Dadurch wird in gewünschter Weise das Unbekannte auf Bekanntes zurückgeführt. Das Problem, in den einzelnen Fällen die Natur der aufladenden Ionen festzustellen, ist keineswegs ganz unlösbar. Es gibt mehrere Wege, um diesem Ziel näher zu kommen, ja, es zu erreichen. Zunächst wird die Aufgabe dadurch sehr erleichtert, dass man in bestimmten Fällen die Wahl zwischen nur wenigen überhaupt vorhandenen Ionen zu treffen hat.

a) Die Art der aufladenden Ionen. — Jodsilber. Bei Herstellung von Jodsilbersol nach Lottermoser durch Titration von JK mit $AgNO_3$ haben wir, solange JK im Überschuss vorhanden ist, hauptsächlich die Ionen $K^{\cdot}$, J', NO_3', OH' $H^{\cdot}$ in Betracht zu ziehen; es ist nicht schwer zu erkennen, dass das J' in diesem Falle die Aufladung der AgJ-Ultramikronen bedingt, da die Ladung vernichtet wird, und Koagulation eintritt, sobald diese Ionen durch den Silbernitratzusatz aufgebraucht werden. Titriert man aber umgekehrt $AgNO_3$ mit JK, so sind die Teilchen, wie Lottermoser gezeigt hat, positiv geladen; in diesem Falle haben wir $Ag^{\cdot}$ im Überschuss, und dieses bedingt die Teilchenladung.

Fajans[2]) hat kürzlich eine sehr beachtenswerte Theorie dieser

[1]) Damit soll aber nicht gesagt sein, dass chemische Valenzen (oder Nebenvalenzen) das Ion festhalten.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 478–502 (1921).

Vorgänge gegeben, die sich auch auf eine Anzahl analoger Fälle übertragen lässt.

b) Ladung durch Ionenadsorption. Man wird auch erwarten dürfen, dass, wie schon Freundlich hervorgehoben hat, diejenigen Ionen, die besonders stark adsorbiert werden, sich also (auch ohne chemische Reaktion) besonders leicht auf den verschiedensten Oberflächen anreichern, zur elektrischen Ladung der Teilchen besonders beitragen oder sie sogar bestimmen werden.

Einige derartige Fälle sind schon untersucht worden. Lüppo-Cramer hat seinerzeit gezeigt, dass Erythrosin Bromsilbersole bedeutend zu stabilisieren vermag. Miss Stephenson zeigte, dass der Farbstoff nicht nur reichlich von *AgBr* aufgenommen wird, sondern auch dessen negative Ladung erhöht. Ähnliche aufladende Wirkungen wurden neuerdings bei Seifenlösungen[1]) beobachtet, welche gleichfalls Anionen enthalten, die leicht adsorbiert werden und zwar ohne chemische Reaktion (z. B. an der freien Oberfläche).

c) Teilchenladung durch chemische Prozesse. Die Eigenschaft der Wasserstoffionen, viele Stoffe positiv zu laden, die der *OH*-Ionen, die entgegengesetzte Wirkung auszuüben, ist allgemein bekannt; gewöhnlich wird das mit der Beweglichkeit dieser Ionen oder mit ihrer Adsorption in Zusammenhang gebracht. Man sollte dabei aber nicht übersehen, dass Säuren und Alkalien mit den verschiedensten Teilchenoberflächen zu reagieren vermögen, und es unterliegt kaum mehr einem Zweifel, dass die Aufladung von Oxyden oder deren Hydraten durch *HCl* oder *KOH* auf Bildung kleiner Mengen von Salzen beruht, die in der Art dissoziieren, dass eines der gebildeten Anionen oder Kationen an der Teilchenoberfläche festgehalten wird, während das andere seine freie Beweglichkeit bewahrt (siehe weiter unten).

In welcher Art das aufladende Ion am Teilchen fixiert wird, sei es durch Adsorption, oder Nebenvalenzen, oder durch andere Kräfte, deren Natur noch näher festzustellen sein wird, das soll hier nicht weiter diskutiert werden. Handelt es sich um kristalline Teilchen, so dürften die Vorstellungen von Fajans oder analoge, dem Spezialfall angepasste, in vielen Fällen anwendbar sein.

Auf die Notwendigkeit, bei derartigen Vorgängen die vom Standpunkte der Chemie zu erwartenden chemischen Reaktionen zu berücksichtigen, haben mehrere Forscher hingewiesen. So Suida, Michaelis, Wedekind bei Vorgängen, die die „Adsorption“ von

[1]) Dissertation Engelmann, Göttingen 1922.

Farbstoffen betreffen, ferner Duclaux, Kohlschütter bei kolloiden Oxyden.

Auch der Peptisationsvorgang wurde vom Verfasser seit Jahren auf Grund chemischer Reaktionen verbunden mit Aufladung der Teilchenoberfläche erklärt.

d) Peptisation. Durch Hinzufügen von wenig Säure oder Alkali, deren Menge lange nicht ausreicht, um mit dem Oxyd ein wohldefiniertes Salz zu bilden, zu den Gelen der kolloiden Oxyde werden diese peptisiert. In den Gelen entsteht eine Flimmerbewegung (wahrnehmbar im Ultramikroskop), und sie zerteilen sich im umgebenden Medium zu einer kolloiden Lösung. Dabei ist wohl zu beachten, dass Oxyde von basischem Charakter leicht durch Säuren, solche von saurem Charakter leicht durch Alkalien peptisiert werden, und dass die mit Säuren peptisierten kolloiden Oxyde positiv[1]), die mit Alkalien peptisierten negativ geladen sind. Dabei kann das zur Peptisation verwendete OH' oder $H^{\cdot}$ vollständig verbraucht werden. Die Zinnsäurehydrosole 100 und 50 z. B. (siehe unter II, 1) reagieren noch sauer gegen Lackmus, obgleich sie mit *KOH* versetzt wurden. Die Adsorption des *OH*-Ions kann also die Ladung der Teilchen nicht bewirkt haben, vielmehr ist sie auf ein durch Reaktion mit der Zinnsäure entstandenes Ion zurückzuführen.

Es ist naheliegend, die aufladende Wirkung einem Anion zuzuschreiben, das auch sonst durch Einwirkung von *KOH* auf Zinnsäure entsteht; hier also dem Stannation.

Dann müssen die Reaktionen der kolloiden Zinnsäure durch die des Stannations mit bestimmt werden, und in der Tat spricht das Verhalten des Hydrosols vollkommen zugunsten dieser Annahme.

Ionen, die die Peptisation bewirken. Es ist aber nicht immer leicht, die die Ladung bestimmenden Ionen zu erkennen, da sich ja mehrere nebeneinander bilden können, neben denen der Neutralsalze auch Ionen der basischen Salze. Da eine Trennung der betreffenden Stoffe nach den Methoden der analytischen Chemie hier leider nicht möglich ist, so wird man versuchen, ob die zu erwartenden Stoffe oder Ionen sich nicht durch Reaktionen zu erkennen geben.

Man macht also zweckmässig die einfachste Voraussetzung und versucht, ob die Reaktionen desjenigen kristalloiden Salzes, dessen

[1]) Die einzige scheinbare Ausnahme von dieser Regel, das gegensätzliche Verhalten des Vanadinpentoxyds, erklärt sich daraus, dass beim Auswaschen des Salzsäureüberschusses *HCl* viel schneller entfernt wird als das NH_4, das dem Sol von der Herstellung her anhaftet (vgl. Ostermann, Dissertation, Göttingen 1921).

Entstehung bei der Einwirkung eines Überschusses von Peptisationsmitteln zu erwarten ist, sich im Hydrosol wiederfinden; hierbei ist zu beachten, dass die Vereinigung des betreffenden Ions mit der Teilchenoberfläche die Reaktionen i. a. in dem Sinne einer leichteren Fällbarkeit beeinflusst; Farbenreaktionen werden allerdings selten zum Ziele führen.

Bei dem mit $FeCl_3$ peptisierten Eisenoxydsol findet man, wie z. B. schon Duclaux gezeigt hat, die meisten Fällungsreaktionen der Fe'''-Ionen wieder. Nur die leichte Fällbarkeit mit H_2SO_4 stimmt nicht gut mit der Annahme, dass Ferriion die Ladung bedingt. Da aber praktisch unlösliche basische Ferrisulfate bekannt sind, so wird es wahrscheinlich, dass Kationen dieser Salze die Ladung der Teichen bedingen[1]).

Derartige Annahmen führen Unbekanntes auf Bekanntes zurück, und ein Symbol, das diese Verhältnisse zum Ausdruck bringt und die Mehrzahl der zu erwartenden Reaktionen auf den ersten Blick erkennen lässt, hat für den Chemiker den grossen Vorteil für sich, dass es ihm wirklich das sagt, was er wissen will, während er mit der Aussage, das die Aufnahme des Ferrichlorids oder des Chlorwasserstoffs nach der Adsorptionsisotherme erfolgt, oder mit der Angabe, dass es sich bei dem Sol um die Lösung eines Elektrolyts von der Formel

$$Fe_{(x+y)}(OH)_{3x}Cl_{3y}$$

handle, wirklich nicht viel anfangen kann, abgesehen davon, dass dadurch leicht unzutreffende Vorstellungen über das Wesen der betreffenden Hydrosole erweckt werden.

In folgendem sollen die wichtigsten Ergebnisse, die durch langwierige sorgfältige Untersuchungen unter den eben gegebenen Gesichtspunkten am Hydrosol der Zinnsäure, des Cassiusschen Purpurs und vor kurzem auch am Sol des Vanadinpentoxyds als an typischen Beispielen erzielt wurden, nochmals mitgeteilt werden. Im Anschluss daran wird die Wandlung besprochen werden, welche der Begriff Micell unter dem Einfluss der Forschungen von Cotton und Mouton. von Duclaux in Frankreich, von Mc. Bain in England erfahren hat und gezeigt werden, dass nicht der ursprüngliche Nägelische, sondern der modifizierte Begriff „Mizelle“ sich dann in der Kolloidchemie eingebürgert hat[2]).

---

[1]) Näheres darüber: Zsigmondy, Kolloidchemie III. A. p. 270—272.

[2]) In einer besonderen Abhandlung aus dem Institut für anorganische Chemie zu Göttingen wird dann R. Wintgen zeigen, wie man auch bei Berücksichtigung der Forschungsergebnisse der Kolloidchemie die Gesetze und Methoden der physikalischen Chemie, speziell der Elektrochemie, auf kolloide Systeme anwenden kann, ohne mit anderen Erfahrungen in Widerspruch zu kommen.

II. Ladung und Struktur der Elektrolytkolloide erläutert an einzelnen Beispielen.

Kolloide Zinnsäure. — Cassiusscher Purpur. — Kolloides Vanadinpentoxyd. Eine nähere Bekanntschaft mit den hier in Betracht kommenden kolloiden Systemen hat mich schon vor Jahren davon überzeugt, dass für die Erkenntnis ihrer wahren Natur sehr wenig gewonnen ist, wenn man sie, wie eingangs erwähnt, nur als Suspensionen oder disperse Systeme mit elektrisch geladenen Teilchen betrachtet, oder wenn man, vom entgegengesetzten Standpunkt ausgehend, sie als gewöhnliche Elektrolytlösungen ansieht, die sich von den kristalloiden Lösungen nur durch ihren kolloiden Charakter unterscheiden.

Solange man noch gar keine Methoden hatte, über die wahre Natur der betreffenden Hydrosole näheren Aufschluss zu erhalten, mochte die zuletzt erwähnte Auffassung als Reaktion gegen die allzu grosse Einseitigkeit des anderen Standpunkts wohl hingenommen werden; heute aber wissen wir, dass sie den tatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht[1]).

Elektrolytkolloide. Die Hydrosole, mit denen wir uns hier zunächst näher befassen wollen, sind nicht echte Elektrolytlösungen, obgleich sie viele Eigenschaften von solchen besitzen; sie sind aber echte Kolloidlösungen im Sinne von Graham. Nach ihrer chemischen Zusammensetzung sind sie, wie schon Graham ausgeführt hat, als

[1]) Es gibt zwar eine Anzahl echter Elektrolytlösungen, die nur deshalb zu den Kolloiden gerechnet werden, weil ihre Moleküle und Ionen nicht die Fähigkeit besitzen, durch Pergamentmembranen zu diffundieren, und weil sie eine besondere Neigung haben, unter den verschiedenartigsten Einflüssen in echte Kolloide mit elektrisch geladenen Ultramikronen überzugehen. Hierher gehören z. B. Kongorot, Benzopurpurin und andere Farbstofflösungen, deren nähere Kenntnis wir W. Biltz, G. T. Donnan, Knecht, Bayliss u. a. verdanken. Mit Recht werden diese Stoffe von W. Biltz als Kolloidelektrolyte bezeichnet.

Eine andere Gruppe von Elektrolytlösungen wohl definierter Stoffe gehört wegen der Fähigkeit ihrer Moleküle und Ionen, — wenn auch langsam — Membrane zu durchdringen, noch zu den Kristalloidlösungen im Sinne Grahams, ihre Vertreter besitzen aber die Eigenschaft, mit zunehmender Konzentration und abnehmender Temperatur, Aggregate von Molekülen und Ionen zu bilden und damit kolloide Eigenschaften anzunehmen; diese Systeme werden daher zweckmässig zu den Halbkolloiden (Semikolloiden) gerechnet. Hierzu gehören die Seifenlösungen, von denen weiter unten noch die Rede sein wird (Abschnitt IV). Die wässrigen Lösungen der Natriumsalze mittlerer und höherer Fettsäuren (Seifen) gehören heute zu den bestuntersuchten Systemen der Kolloidchemie; bei ihnen zeigt sich in bewunderungswerter Weise der Einfluss der Konstitution und des Molekulargewichts auf die Tendenz zur Kolloidbildung.

kolloide Lösungen von nicht ganz reinen Oxyden oder deren Hydraten anzusehen, die nach weiterer Reinigung aus ihnen gewonnen werden können. Die Frage, ob das Wasser, welches der Trockenrückstand dieser Hydrosole zurückhält, als Hydratwasser oder als Absorptionswasser im Sinne von van Bemmelen anzusehen ist, ist in der Mehrzahl der Fälle noch nicht mit Sicherheit entschieden. Die Entwässerungsisotherme gibt aber in der Regel keinerlei Andeutung für das Vorhandensein echter Hydrate.

Kolloide Gemenge. Man kann diesen Hydrosolen verschiedene Fremdstoffe beimischen, die dann in so innige Beziehung zu dem kolloid gelösten Stoff treten, dass sie ohne Aufhebung des kolloiden Charakters nicht mehr von ihnen getrennt werden können, auch dann nicht, wenn die betreffenden Stoffe unter den gegebenen Umständen nicht miteinander chemisch zu reagieren vermögen. Vielfach haben diese Gemische chemische Verbindungen vorgetäuscht (vgl. Cassiusschen Purpur). Man bezeichnet derartige „kolloide Gemenge" heute meist als „Kolloidverbindungen" oder „Adsorptionsverbindungen".

So vorsichtig diese kolloiden Oxyde also vom Standpunkte der chemischen Systematik aus beurteilt werden müssen, so interessant sind sie für den Kolloidforscher. Um Klarheit über die tatsächlichen Verhältnisse zu schaffen, mussten einige wenige in möglichst umfassender Weise untersucht werden. Die kolloide Zinnsäure schien besonders geeignet, nicht nur wegen der leichten Peptisierbarkeit durch sehr geringe Alkalimengen, die es ermöglicht, recht reine, klare oder doch nur wenig getrübte Hydrosole zu erhalten (bei einem Alkaligehalt von wenigen Zehntel Prozent des Trockenrückstands), sondern auch wegen zahlreicher anderer Eigentümlichkeiten.

1. Hydrosol der Zinnsäure.

Um das Gel der Zinnsäure in eine kolloide Lösung zu überführen, benötigt man (dem sauren Charakter des Gels entsprechend) sehr viel Salzsäure, aber sehr wenig Alkali.

Die mit *HCl* erzeugten Sole sind unbeständig, die mit Alkali erzeugten jahrelang ziemlich unverändert haltbar[1]). Diese wurden daher vorzugsweise untersucht.

Bei Durchgang des elektrischen Stroms und bei der Elektrolytfällung verhalten sie sich durchaus wie die Lösungen von Alkalisalzen

[1]) Das allmähliche Zunehmen der *b*-Charaktere dieser Sole deutet auf ein allmähliches Wachstum der Primärteilchen hin.

hochmolekularer in Wasser schwer löslicher Säuren. Die Schulze-Hardysche Wertigkeitsregel gilt hier nicht, und bei der Elektrolyse wird die Zinnsäure an die Anode überführt und dort abgeschieden. Die *K*-Ionen wandern zur Kathode[1]).

Die Ähnlichkeit des Verhaltens und der Reaktionen der alkalipeptisierten Zinnsäure mit den Lösungen von Salzen einer schwachen und praktisch unlöslichen hochmolekularen Säure ist so gross, dass man, wie schon angedeutet, versucht sein könnte, mit Malfitano, Jordis u. a. die kolloide Zinnsäurelösung als gewöhnliche Lösung eines hochmolekularen basischen Stannats anzusehen.

Nachdem ich mich aber davon überzeugt hatte, dass diese Auffassung nicht allgemein zutreffend ist[2]), suchte ich nach einem einfachen Symbol, das einen Einblick in die zu erwartenden Reaktionen zu gewähren vermag, aber gleichzeitig erkennen lässt, dass es sich bei den Teilchen des Zinnsäuresols im wesentlichen um ultramikroskopische Partikel handelt, die ihre Ladung einem damit gepaarten Anion verdanken.

Symbolische Formel. Die folgende Darstellung schien dieser Forderung zu entsprechen und hat sich seither bewährt:

$$\square\, SnO_3''.$$

Darin bedeutet das Rechteck ein ultramikroskopisches Teilchen[3]) und das hinzugefügte SnO_3'', dass das Teilchen seine Ladung wahrscheinlich Stannationen verdankt, die bei den verschiedenen Reaktionen und Zustandsänderungen stets mit den zugehörigen Ultramikronen vereinigt bleiben.

Über die Zusammensetzung, Grösse, Beschaffenheit, Raumerfüllung der Teilchen ist dabei keinerlei Voraussetzung gemacht; die nähere Bestimmung dieser Eigenschaften sollte der späteren Forschung vorbehalten bleiben. Ebensowenig soll über die Zahl der mit einem ultramikroskopischen Teilchen vereinten Stannationen eine Annahme gemacht werden. Es sind also durch das Symbol keinerlei quantitative Verhältnisse zum Ausdruck gebracht; sie sind rein qualitativ aufzufassen. Die Begründung, warum gerade den Stannationen und nicht anderen

[1]) Neuere Untersuchungen haben jedoch ergeben, dass mit der Zinnsäure ein beträchtlicher Teil des Kaliums zur Anode überführt wird. Dem entspricht auch, dass die Zinnsäure sich an der Anode nicht vollständig abscheidet, oder auch nachträglich sich wieder teilweise auflöst.

[2]) Vgl. z. B. Zur Erkennt. d. Koll., Jena, 1905 u. 1919, S. 167 u. S. 56 und Kolloidchemie I. Aufl. 1912, S. 75, Kap. 30a.

[3]) Sowohl submikroskopische wie amikroskopische Teilchen sind vorhanden.

Ionen die negative Ladung des Teilchens zugeschrieben wird, findet der Leser in meiner Kolloidchemie[1]). Hier sei nur angedeutet, dass das ganze Verhalten der alkalipeptisierten Zinnsäure wie auch des Cassiusschen Purpurs, soweit es bisher untersucht wurde, mit der Grundannahme in guter Übereinstimmung steht.

Es handelte sich aber auch darum, näheres über die Art der durch das Rechteck dargestellten Teilchen zu erfahren.

Die nächstliegende Hypothese wäre, bei der Peptisation einen Zerfall in Primärteilchen anzunehmen, das durch das Rechteck dargestellte Teilchen also mit Substanz der Zinnsäure massiv erfüllt vorzustellen[2]). Die nähere Untersuchung der entsprechenden Hydrosole hat aber ergeben, dass diese Vorstellung in der Regel nicht zutrifft. Erst bei beträchtlichem Alkalizusatz ist ein Zerfall der zunächst entstehenden Flöckchen in Primärteilchen zu erwarten.

Diese sind recht alkalibeständig und werden erst durch energische Einwirkung von überschüssigem Kaliumhydroxyd zu gewöhnlichem Stannat abgebaut. Sie behalten ihre Individualität auch bei wiederholter Auflösung und Fällung, gleichgültig ob man als Lösungsmittel Säure oder Alkali verwendet.

Gerade diese Stabilität ermöglichte W. Mecklenburg seine Theorie der Zinnsäureisomerien aufzustellen und zu prüfen. Nach dieser wohlbegründeten Theorie bestehen nicht nur die bekannten Modifikationen *a*- und *b*-Zinnsäure, sondern eine ganze Reihe von Säuren derselben chemischen Zusammensetzung, die sich nur durch die Grösse der Primärteilchen unterscheiden[3]). Je grösser das Primärteilchen, um so mehr treten die „*b*-Charaktere" hervor.

Tatsächliche Raumerfüllung. Nun zeigte sich aber in einer Untersuchung, die von E. Heinz[4]) auf meine Veranlassung vorgenommen wurde, dass schon beim Verhältnis 10 Mol SnO_2 : 1 Mol K_2O (Sol 10) die Zinnsäure so fein zerteilt ist, dass sie zum grössten Teil durch ein feines Kollodiumfilter hindurchgeht, während beim Verhältnis 2 SnO_2 : 1 K_2O (Sol 2) die Lösung eine Kollodiummembran ebenso leicht und vollständig passiert wie eine Kochsalzlösung. Die Primärteilchen der Zinnsäure müssen also sehr klein sein, denn Sol 10 enthält sicher noch Aggregate derselben. Etwas Ähnliches fand Franz[5]) bezüglich der mit Alkali peptisierten typischen *b*-Zinnsäure.

---

[1]) II. u. III. Aufl., Kap. 33a und die folgenden.

[2]) Man hätte sich also z. B. ein Nägelisches Micell (kristallines Teilchen) von SnO_2 oder SnO_3H_2 vorzustellen, an dessen Oberfläche Stannationen durch Adsorption festgehalten oder durch Ionisation der Oberflächenmoleküle entstanden sind.

[3]) In ähnlicher Weise unterscheiden sich übrigens auch die anderen kolloiden „Metaoxyde" von den gewöhnlichen.

[4]) Inaug.-Diss. Göttingen; Koll. Chem. III. A., S. 247.

[5]) Inaug.-Diss. Göttingen; Koll. Chem. III., S. 252.

Verwendet man aber wenig Alkali zur Peptisation, z. B. in den Molarverhältnissen

$$200\,SnO_2 : K_2O \quad \text{(Sol 200)},$$
$$100\,SnO_2 : K_2O \quad \text{(Sol 100)},$$
$$50\,SnO_2 : K_2O \quad \text{(Sol 50)},$$

so erhält man zwar noch recht klare, durchsichtige Hydrosole abnehmender Opaleszenz, deren Teilchen aber bei der Ultrafiltration vom Kollodiumhäutchen mit der Gesamtmenge des zugesetzten Alkalis zurückgehalten werden und deren alkaliärmere (Sol 200 und 100) schon sichtbare Submikronen enthalten.

Daraus und aus der gallertigen Beschaffenheit des Filterrückstandes, wie aus der Ultramikroskopie des Peptisationsvorganges und aus anderen Beobachtungen folgt, dass die durch das Rechteck dargestellten Teilchen bei diesen Solen Sekundärteilchen (abgestufter Grösse) sein müssen, die aus zahlreichen Primärteilchen zusammengesetzt sind und ausserdem Wasser und Kaliumstannat im Inneren enthalten[1]).

Die Reaktion gegen Lackmus ist bei Sol 100 und 200 noch sauer, und erst bei etwas grösserem Alkaligehalt wird sie neutral.

Wenn wir uns also eine Vorstellung von der eigentlichen Beschaffenheit eines Kolloidteilchens (z. B. in Sol 50) machen wollen, so wird das Schema von S. 301 nicht ausreichen; wir müssen vielmehr zu einem viel komplizierteren Bilde greifen, ungefähr wie in Fig. 1 dargestellt. An der Oberfläche des Flöckchens müsste man sich Stannationen vorstellen, die den Sekundärteilchen die Ladung erteilen (in der Figur durch Striche angedeutet). Auch im Innern haftet jedenfalls an der Grenzfläche der Primärteilchen Kaliumstannat (wohl teilweise dissoziiert), dessen Vermehrung bei gesteigertem Alkalizusatz die Zerteilung des Flöckchens in kleinere bewirkt.

Fig. 1.

Dass die Primärteilchen kristallin sein können, geht aus einer Röntgenaufnahme Scherrers hervor, der eine von meinem leider zu früh verstorbenen Schüler Georg Varga hergestellte, vier Jahre alte (dabei vollständig in gallertige *b*-Säure übergegangene) Zinnsäure nach Debye-Scherrer untersucht hat. Auch die Röntgenaufnahme beweist, dass die Primärteilchen sehr klein sind. Das ganze elektrisch geladene Sekundärteilchen verhält sich — wie schon mehrfach er-

[1]) Die nähere Begründung dieses Schlusses findet man in dem zitierten Buche, III. Auflage, in den Kapiteln über Zinnsäure und Peptisation.

wähnt — wie ein hochmolekulares, polyvalentes Komplexion, trotz seiner komplizierten Zusammensetzung. Die von dem Kaliumstannat des Sekundärteilchens abdissoziierten Kaliumionen muss man sich frei beweglich in der umgebenden Flüssigkeit vorstellen, in den an Teilchen ärmeren Solen aber durch elektrostatische Anziehung in der Nähe der Flöckchenoberfläche angereichert, so mit der Flüssigkeitsschicht den äusseren Teil der elektrischen Doppelschicht bildend[1]. Unter dem Einfluss einer Potentialdifferenz wandern die frei beweglichen *K*-Ionen zur Kathode, die Sekundärteilchen zur Anode und werden dort abgeschieden: man hat ganz den Eindruck einer gewöhnlichen Elektrolyse.

Anteil der Zinnsäure am Elektrizitätstransport. Vor etwa zwei Dezennien war die Meinung weit verbreitet, dass die elektrische Leitfähigkeit der Kolloidlösungen bloss von den sie verunreinigenden Elektrolyten herrühre. Schon Duclaux hat auf das Irrtümliche dieser Vorstellung hingewiesen. Durch Ultrafiltration konnte er das Kolloid von der Hauptmenge des Dispersionsmittels trennen und beobachtete dabei eine beträchtliche Zunahme der Leitfähigkeit mit der Konzentration der Kolloidlösung auf dem Filter.

Von G. Varga sind dann mit grosser Sorgfalt kolloide Lösungen der Zinnsäure hergestellt und an diesen die Leitfähigkeit der Lösung und des Ultrafiltrats bestimmt und daraus der Anteil, welchen das kolloid Gelöste an der Leitfähigkeit besitzt, berechnet worden. Durch Überführungsversuche (sowohl im U-Rohr wie nach Hittorf) ermittelte Varga die von der Zinnsäure transportierte, negative Elektrizität als Bruchteil der gesamten durch das Sol gesandten Elektrizitätsmenge.

Bei Sol 50 wurden z. B. etwa 71% der durch das Sol gesandten Elektrizitätsmenge vom Kolloid transportiert, und von diesen entfielen etwa 29% auf die Zinnsäure und 42% auf die Kaliumionen. Littmann ist bei Wiederholung der Arbeit Vargas zu nahezu denselben Zahlen gelangt[2].

Die Elektrolytfällung der Zinnsäure erfolgt so, dass alle Ionen, welche unlösliche Stannate geben, in äquivalenten Mengen fällend wirken[3]. Von Kaliumsalzen ist aber zur Fällung viel mehr erforderlich; hier erfolgt vermutlich die Entladung der Teilchen durch Zurückdrängen der elektrolytischen Dissoziation.

---

[1] Vgl. unter III, 3.

[2] Näheres demnächst in der Mitteilung R. Wintgens.

[3] Und zwar äquivalent dem Kaliumhydroxyd, welches die Zinnsäure aufgenommen hat.

2. Der Cassiussche Purpur
(eine weitere Bestätigung des oben Ausgeführten).

Dass die elektrisch geladenen Teilchen, die nach obigen Ausführungen am Elektrizitätstransport wesentlich beteiligt sind und die charakteristischen Reaktionen der Elektrolytkolloide mitmachen, in der Tat häufig Sekundärteilchen sind, deren Grösse durch Änderung des Gehalts an Peptisationsmittel willkürlich variiert werden kann, geht unzweideutig aus dem Verhalten des Cassiusschen Purpurs hervor. Dieser homogen erscheinende, tiefrote Niederschlag, den man durch Einwirkung von Zinnchlorür auf Goldchlorid in verdünnter, wässeriger Lösung erhält, ist früher von vielen Chemikern, so auch von Berzelius für eine chemische Verbindung von purpurnem Goldoxyduloxyd mit Zinnoxyduloxyd gehalten worden.

Diese Annahme ist jedoch unzutreffend[1]). Da immer noch über die Natur des Cassiusschen Purpurs phantastische Vermutungen ausgesprochen werden, bin ich genötigt, nochmals auf die schon so oft angeführten Beweise für die metallische Natur des in ihm enthaltenen Goldes hinzuweisen. Es ist demnach der Cassiussche Purpur als kolloide Mischung von Gold und Zinnsäure aufzufassen.

Gold und Zinnsäure können auch im syntetischen Purpur, der durch Mischen einer kolloiden Goldlösung mit kolloider Zinnsäure erhalten wird, nur unter Aufhebung des kolloiden Zustandes eines der beiden Bestandteile voneinander getrennt werden[2]).

Über die Kräfte, welche das Gold an die Zinnsäure binden, habe ich mich nicht weiter geäussert; sie sind heute noch unbekannt, werden aber wohl derselben Art sein, wie diejenigen, welche der Benetzung und der Kondensation usw.[3]) zugrunde liegen, ferner dem Zusammentritt von Kolloidteilchen bei der Schutzwirkung.

Es muss hervorgehoben werden, dass die alkalische Lösung des Cassiusschen Purpurs in allen wesentlichen Fällungsreaktionen sich wie die kolloide Zinnsäure verhält, dass der Purpur aber infolge seines Goldgehalts etwas leichter fällbar ist als diese[4]). Im Potentialgefälle

---

[1]) Lieb. Ann. **301**, 365 (1898); ferner die Monographien des Verfassers.

[2]) Hinzufügen von *Cl*-Wasser, wobei das Gold in Lösung geht, oder Überführung der Zinnsäure in kristalloide Verbindungen durch viel *HCl*, *KOH* usw. in der Wärme, wodurch das Gold gefällt wird.

[3]) Vgl. v. Smoluchowski; die Zurückführung auf Nebenvalenzen würde ganz hypothetisch sein und eine unnötige Begriffsverwirrung herbeiführen.

[4]) Vgl. Zsigmondy, loc. cit. und Baumann, Inaug.-Diss. Göttingen, worin dieser Gegenstand ausführlich behandelt ist.

wandert er zur Anode und scheidet sich dort ab. Man hat mit Rücksicht auf die Reaktionen allen Grund, auch hier die Stannationen als aufladende Ionen anzusehen.

a) Symbol. Bevor wir einen näheren Einblick in die Art der Verteilung des Goldes und der Zinnsäure in den alkalipeptisierten Purpurlösungen hatten, habe ich zur Veranschaulichung der Purpurteilchen und ihres Verhaltens gegen Reagenzien das folgende einfache Symbol gewählt:

Au	SnO_2	SnO_3''.

Darin sollte

Au	SnO_2

zum Ausdruck bringen, dass Au und SnO_2 bei allen Kolloidreaktionen beisammenbleiben und das darangefügte Stannation die zu erwartenden Reaktionen bei der Elektrolytfällung andeuten.

Über quantitative Verhältnisse und Raumerfüllung der Purpurteilchen sollte damit keinerlei Entscheidung getroffen werden, diese musste vielmehr der experimentellen Untersuchung vorbehalten bleiben. — Dass die Primärteilchen von Gold und Zinnsäure sehr klein sind, konnte man schon an der Homogenität der ammoniakalischen Lösung und bei ultramikroskopischer Prüfung der alkalireicheren Purpurlösungen erkennen (Amikronenkegel).

b) Tatsächliche Raumerfüllung. Bei vorsichtigem, allmählich gesteigertem Zusatz von Alkali erhält man wie bei der Zinnsäure Hydrosole sehr verschiedenen Zerteilungsgrades, deren Verschiedenheit sich schon äusserlich an der Trübung des Soles erkennen lässt.

Baumann stellte vier verschiedene Purpurhydrosole her[1]) mit den Molarverhältnissen

$$\frac{SnO_2}{K_2O} = \frac{50}{1}, \frac{25}{1}, \frac{10}{1} \text{ und } \frac{2}{1}$$ (Sole 50, 25, 10 und 2) (vgl. S. 303).

Die Purpurteilchen waren nicht unbeträchtlich gröber als die der entsprechenden Zinnsäuresole. Abgesehen von den Teilchen des Sol 2 konnten sie im Ultramikroskop sichtbar gemacht werden.

Mit Hilfe von Membranfiltern[2]), die vorher mit kolloidem Gold bestimmter Teilchengrösse geprüft waren, konnte der Teilchendurchmesser der Purpursubmikronen annähernd geschätzt werden:

---

[1]) Kurt Baumann, Inaug.-Diss. Göttingen 1921.

[2]) Zsigmondy und Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **103**, 119—128 (1918).

Sol	50	25	10	2
Durchmesser in $\mu\mu$ etwa	270	160	70	3

Wenn diese Zahlen auch nur einen vorläufigen Anhalt über die Teilchengrösse geben, so beweisen sie doch ganz unzweideutig, dass in den Solen 50, 25 und 10 Sekundärteilchen vorhanden sein müssen, die aus einer Unzahl von sehr kleinen Primärteilchen zusammengesetzt sind; ferner, dass die Purpurteilchen sehr wasserreich sein müssen, denn so grosse Submikronen würden bei massiver Raumerfüllung rasch zu Boden sinken; mit anderen Worten: in den an Kalium ärmeren Purpursolen sind (wie bei der Zinnsäure) als wesentliche Bestandteile ultramikroskopische Gallertflöckchen vorhanden, die trotz ihrer Grösse sich im übrigen wie hochmolekulare Komplexionen verhalten. (Das Letztere auf Grund ihrer durch Stannationen bewirkten elektrischen Ladung.)

3. Kolloides Vanadinpentoxyd.

a) Kristalline Primärteilchen. Ganz andere räumliche Verhältnisse als bei den bisher besprochenen Beispielen liegen beim Biltzschen Vanadinpentoxyd vor. Hier haben wir in der Tat eine echte Micellarlösung im Sinne von Nägeli vor uns und die kristalline Natur der Ultramikronen kann heute kaum mehr bezweifelt werden. Die Röntgenaufnahme von Jancke in dem unter Herzogs Leitung stehenden Institut ergab, wie Zocher mitteilte[1]), ein Bild, dessen Linien mit denen des aus Schmelzen kristallisierten V_2O_5 übereinstimmen, durch ihre grössere Breite aber auf die Kleinheit der vorhandenen Kriställchen schliessen lassen. Die sehr interessante optische Untersuchung des gealterten Sols (das beim Umrühren Schlierenbildung und Doppelbrechung zeigt) durch Diesselhorst, Freundlich und Leonhard führen gleichfalls zu einem Ergebnis, das am einfachsten unter der Annahme des Vorhandenseins kristalliner Stäbchen gedeutet werden kann[2]). Zocher hat die optische Untersuchung noch weiter ausgedehnt und kam im wesentlichen zu dem gleichen Resultat, sucht aber die Alterung auf eine „gerichtete Koagulation“[3]) zurückzuführen,

[1]) Vgl. Zocher, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 312 (1921).

[2]) Vgl. z. B. die Diskussion im Anschluss an Freundlichs Vortrag, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 31—33 (1916).

[3]) „D. h. eine Koagulation, bei der die zusammentretenden Partikel sich nicht regellos, sondern zu parallel faserigen Bündeln vereinigen.“ Meines Erachtens würde zur Bezeichnung dieses Vorgangs der in der Mineralogie schon übliche Ausdruck „Sammelkristallisation“ viel besser geeignet sein als das Wort Koagulation, da im Begriff Koagulation schon das vollständig ungeordnete Zusammentreten der Teilchen liegt.

während ich es für viel natürlicher und wahrscheinlicher halte, dass das Wachstum der Kriställchen in der Art erfolgt, dass grössere Kriställchen auf Kosten der kleineren mit der Zeit heranwachsen, indem die letzteren in kristalloide Lösung übergehen und so im Sinne von Wi. Ostwald[1]) eine — gegenüber den grösseren Kriställchen — übersättigte Lösung bilden. Die Stäbchen sind so vollkommen geradlinig, dass sie wohl kaum durch Koagulation entstanden sein können.

Die Vorbedingung für die Zulässigkeit der oben gegebenen Erklärung — eine nicht allzu geringe Konzentration der kristalloiden Lösung — ist hier erfüllt.

b) Kristalloide Löslichkeit des V_2O_5. Diese ist von Ostermann[2]) vor kurzem festgestellt worden, der auch sonst einige bemerkenswerte Beobachtungen an kolloidem V_2O_5 gemacht hat.

Jedes kolloide Vanadinpentoxyd gibt bei der Ultrafiltration ein hellgelbes Filtrat, das kristalloid gelöstes Oxyd (wahrscheinlich zum Teil in Form von komplexen Vanadinsäuren) enthält. — Bei sehr starker Verdünnung der kolloiden Lösung gehen die Ultramikronen in Lösung, und Ostermann konnte die kristalloide Löslichkeit des V_2O_5 durch ultramikroskopische Beobachtung annähernd schätzen[3]). Auch das allmähliche Wachstum der Teilchen beim Altern des Sols lässt sich im Immersionsultramikroskop gut verfolgen. Die frisch bereitete 0·1%ige Lösung enthielt sehr kleine Submikronen neben Amikronen; nach einiger Zeit traten zahlreiche kleine Stäbchen auf und nach sechs Monaten wohlausgebildete Nadeln (nach der Längsdimension hin mikroskopisch, die beiden anderen Dimensionen noch submikroskopisch).

Beim Verdünnen des sechs Monate alten Biltzschen Sols (0·109 g V_2O_5 in 100 ccm) auf das Tausendfache, zeigte sich im Immersionsultramikroskop bei Sonnenlicht folgendes: Neben sehr vielen grossen, hell leuchtenden Stäbchen sah man zahllose kleinere, aber in zu grosser Anzahl, um ausgezählt werden zu können. Nach Verlauf von einer halben Stunde konnten die grossen Teilchen gezählt werden, da die kleineren sich kristalloid gelöst hatten. Das anfangs tiefgelbe, verdünnte Hydrosol war nach Beendigung der Untersuchung schwach gelb gefärbt und nach Verlauf von 24 Stunden farblos; trotzdem enthielt es noch gut auszählbare Stäbchen (etwa 1·5 Millionen im Kubikmillimeter); die Stäbchen waren aber wesentlich kürzer geworden. Nach fünf Tagen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 495 (1900).

[2]) Inaug.-Diss. Göttingen 1921, S. 15.

[3]) Schon Biltz hat Löslichkeitsbestimmungen dieser Art durchgeführt.

waren noch Stäbchen vorhanden, nach 16 Tagen war die Flüssigkeit optisch leer.

Es zeigt sich also, dass die Submikronen sich in H_2O kristalloid lösen, und zwar die kleinen viel schneller als die grossen. Alle Bedingungen zum normalen Heranwachsen grösserer Kriställchen auf Kosten der kleineren sind also gegeben. Die kristalloide Löslichkeit der grösseren Teilchen wurde etwas kleiner als 1 : 500000 gefunden[1]).

Tabelle 1.

Zugesetzte $^1/_{10}$ norm. Salzsäure in ccm	Aussehen des Hydrosols nach dem Zusammengiessen	Aussehen im Spaltultramikroskop	Bewegung der Teilchen
1	unverändert	Teilchen klein, nadelförmig	lebhafte Bewegung
3	„	Teilchen klein, nadelförmig	„ „
4	„	Teilchen gröss. Nadeln	Bewegung geringer
5	„	„ „ „	
7	beginnt dickflüssig zu werden	„ „ „	
10	Gallertbildung	Teilchen gröss. Nadeln	Bewegung wird allmählich geringer
15	Gallerte	Nadeln bilden eine verfilzte Masse	
30	beginnende Trübung	Nadeln bilden eine verfilzte Masse	
40	Trübung	grössere Klümpchen mit grossen Nadeln	Klümpchen unbeweglich, dazwischen einzelne Nadeln, die Bewegung zeigen
50	dünnflüssig, beginnende Abscheidung des Gels	Klümpchen mit grossen Nadeln	
100	Abscheidung des Gels, beginnende kristalloide Lösung	Teilchen zu Haufen vereinigt, Einzelteilchen verschwunden	—
150	kristalloide Lösung	Flüssigkeit optisch leer	—

[1]) Nach Angaben älterer Forscher ist die Löslichkeit des V_2O_5 1:1000 bzw. 1:20000; die betreffenden Lösungen enthielten aber zweifellos noch Kolloidteilchen. — Auf dem Umwege über die Pervanadinsäure hat Ostermann ein neues Hydrosol erhalten, das viel kleinere Teilchen enthält, die nicht heranwachsen, eine grössere Löslichkeit besitzen (etwa 1:130000 H_2O) und sich auch sonst vom Biltzschen Sol unterscheiden. Vielleicht handelt es sich um die kolloide Lösung einer noch unbekannten komplexen Vanadinsäure.

c) Schnelles Teilchenwachstum. Die Elektrolytfällung wird kompliziert durch die Neigung des V_2O_5, sehr leicht in komplexe Verbindungen überzugehen, die häufig zur schliesslichen Auflösung des zunächst gebildeten gallertartigen Niederschlags führen. Die Untersuchung einer *HCl*-Fällung im Spaltultramikroskop zeigte z. B. die in Tabelle 1 angeführten Erscheinungen. Ursprüngliche Menge Sol: 50 ccm.

Man ersieht daraus, dass eine echte Koagulation unter Bildung einer verfilzten Masse eintritt, dass dieser aber ein rapides Teilchenwachstum vorausgeht, welches vermutlich auf die erhöhte Löslichkeit des V_2O_5 im sauren Wasser zurückzuführen ist.

d) Elektrizitätstransport. Das Biltzsche Vanadinpentoxydhydrosol hat aber noch eine andere interessante Eigenschaft: Die Ultramikronen sind negativ geladen; ihre Beweglichkeit im Potentialgefälle (bestimmt im U-Rohr) beträgt annähernd 3 μ/sek., ist also ungefähr so gross, wie man sie sonst auch bei Kolloiden antrifft. Diese elektrisch geladenen kristallinen Teilchen beteiligen sich am Elektrizitätstransport in nicht unerheblichem Masse, was aus der folgenden Angabe ohne weiteres ersichtlich ist.

Das Hydrosol selbst hatte eine Leitfähigkeit $K_{25} = 219{\cdot}35 \cdot 10^{-6}$, während das Ultrafiltrat eine Leitfähigkeit von $126{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$ aufwies; da eine wesentliche Adsorption des kristalloid Gelösten durch das Filter nicht stattfindet, so ergibt sich aus diesen vorläufigen Versuchen, dass auch der kolloid gelöste auf dem Filter verbleibende Anteil trotz der kristallinen Natur der Einzelteilchen, sich recht aktiv am Elektrizitätstransport beteiligt. Eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse soll später durchgeführt werden.

Die elektrische Ladung der Teilchen ist hier höchstwahrscheinlich auf Bildung von einfachen oder komplexen Vanadinsäuren (z. B. von Metavanadinsäure oder Hexavanadinsäure) auf der Teilchenoberfläche zurückzuführen, die in der Weise dissoziieren, dass H^+ in das Wasser tritt, während des V^--haltige Ion am Teilchen haften bleibt (vielleicht noch dem Raumgitter angehörend).

III. Der neue Begriff „Mizelle“ von Cotton und Mouton und von Duclaux.

1. Anteil des kolloid Gelösten am Elektrizitätstransport.

Aus den bisher angeführten Beispielen geht schon hervor, dass der Elektrizitätstransport in den elektrolytähnlichen Kolloiden im wesentlichen bedingt wird durch die kolloid gelösten Bestandteile und den

Elektrolytgehalt des Mediums. Der auf die kristalloid gelösten Elektrolyte entfallende Anteil kann leicht durch Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit des Ultrafiltrats (K_i) ermittelt werden, der aus der kolloid gelösten Substanz ergibt sich aus der Differenz[1] $K_M = K_{Sol} - K_i$. Das hat schon Duclaux gezeigt, der auch den sehr wichtigen Nachweis erbrachte, dass bei der Ultrafiltration von kolloidem Eisenoxyd die Leitfähigkeit der einzelnen Fraktionen des Ultrafiltrats innerhalb gewisser Grenzen annähernd konstant bleibt, während die des Filterinhalts mit der Konzentration stark zunimmt.

Der Anteil K_M der kolloid gelösten Substanz am Elektrizitätstransport verteilt sich seinerseits wieder auf die elektrisch geladenen Kolloidteilchen und die davon abdissoziierten Ionen nach Massgabe des Verhältnisses ihrer Wanderungsgeschwindigkeit[2]. Diese der Ladung der Kolloidteilchen äquivalenten, aber entgegengesetzt geladenen Ionen können aus bekannten Gründen durch Filtration nicht von jenen Teilchen getrennt werden und bleiben mit ihnen auf dem Filter: sie sind also samt den Kolloidteilchen ein von der Hauptmenge des Lösungsmittels und der kristalloid gelösten Stoffe auf mechanischem Wege trennbarer Bestandteil der kolloiden Lösung.

In der Erwartung, näheren Aufschluss über das Wesen der Kolloidlösungen zu erhalten, habe ich schon vor Jahren nach Durchführung einiger Vorversuche die Untersuchung der Überführung der kolloiden Zinnsäure nach der Hittorfschen Methode E. Heinz[3] übertragen; die damaligen Präparate waren aber noch nicht genügend rein, um weitergehende Schlüsse aus den Versuchsergebnissen ziehen zu können.

Eine Wiederholung der Heinzschen Versuche bei Beachtung grosser Vorsichtsmassregeln ist später von G. Varga[4] ausgeführt worden; in seiner Abhandlung findet man auch den der Untersuchung zugrundeliegenden Gedankengang und die Versuchsergebnisse. Ausführlicher wird dieser Gegenstand demnächst von R. Wintgen behandelt werden, der nicht nur eine weitgehende Bestätigung der Vargaschen Ergebnisse[5] mitteilen, sondern auch darüber hinaus eine Erweiterung der theoretischen Grundlagen und eine Anzahl neuer Gesichtspunkte und Ergebnisse bringen wird.

[1] K_{Sol} ist die Leitfähigkeit der ursprünglichen Lösung.
[2] Vgl. z. B. Varga, loc. cit.
[3] Loc. cit.
[4] Kolloidchemische Beihefte, Bd. XI, Heft 1—2, 1919.
[5] Auf Grund der Arbeit von Littmann, loc. cit.

Da die elektrisch geladenen Kolloidteilchen sich am Elektrizitätstransport beteiligen und so, obgleich sie keineswegs Elektrolytionen sind, am Zustandekommen der Leitfähigkeit Anteil nehmen, so ergibt sich das Bedürfnis, für sie eine besondere, kurze Bezeichnung einzuführen, die den Unterschied von echten Elektrolytionen zum Ausdruck bringt; ferner ist es erforderlich, auch für den Komplex: „elektrisch geladenes Kolloidteilchen samt den davon abdissoziierten Ionen" eine geeignete Bezeichnung zu finden. In diesem letzten Sinne wird das Wort „micelle" schon seit längerer Zeit in Frankreich gebraucht; seine Einführung ist auf Cotton und Mouton zurückzuführen.

2. „Die Mizelle".

Diese Forscher haben in dem bekannten Werke: Les ultramicroscopes et les objects ultramicroscopiques[1]) nicht nur eine Übersicht über die Ergebnisse ihrer ultramikroskopischen und magnetooptischen Untersuchungen gegeben, sondern auch recht bemerkenswerte Betrachtungen über Kolloide im allgemeinen. Die magnetooptische Untersuchung des kolloiden Eisenoxyds („fer Bravais") führte sie zur Überzeugung, dass die ultramikroskopischen Teilchen dieser Hydrosole anisodimensional und anisotrop sind. Die Kristallnatur der Submikronen legte jedenfalls den Gebrauch des Nägelischen Ausdrucks Micell nahe. Für die genannten Physiker war aber die durch das Studium der elektrischen Beweglichkeit im Ultramikroskop offenbarte elektrische Ladung der Einzelteilchen ein wesentlicher Teil der „micelle"; andrerseits führte die bekannte Elektroneutralität der Gesamtflüssigkeit zu dem Schlusse, dass neben den submikroskopischen Elektrizitätsträgern auch noch unsichtbare von entgegengesetzten Vorzeichen vorhanden sein müssen. Sie fahren in der Betrachtung fort: „Il est naturel de supposer que la charge qui neutralise le granule est dans son voisinage immediat". Das führte sie zu der folgenden Definition[2]): „Nous appellerons donc granule la particule visible chargée d'électricité et nous conviendrons d'appeler micelle l'ensemble formé par le granule chargé et par ce qui le neutralise. C'est pourquoi nous avons déjà donné le nom de liquide intermicellaire au liquide électriquement neutre (comme les micelles) qu'on extrait par filtration".

„Le granule" ist also das elektrisch geladene Teilchen und „la

[1]) Paris, Masson & Co., 1906.
[2]) Loc. cit. S. 123.

micelle“[1]) das Teilchen samt dem, was seine Ladung ausgleicht. Für „granule“ ist im Englischen „ionic micelle“[2]) gebraucht worden. Das Wort la micelle ist in mehrere Sprachen übergegangen [spanisch: la micela[3])]; le „liquide intermicellaire“, die „intermizellare Flüssigkeit“ kann durch Ultrafiltration von den Mizellen getrennt werden.

Ich hielt es für zweckmässig, den Ausdruck „la micelle“ direkt mit „die Mizelle“ zu übersetzen, um nicht überflüssigerweise neue Namen einzuführen. Der Plural „les micelles“ (die Mizellen, spanisch: „las micelas“) dient zweckmässig zur Bezeichnung der sämtlichen in der Lösung enthaltenen Kolloidteilchen, samt den zu den Mizellen gehörigen Ionen.

3. Die fiktive Helmholtzsche Doppelschicht

wird von Cotton und Mouton auf das Vorhandensein der in der unmittelbaren Umgebung des Mizellions (granule) befindlichen Ionen entgegengesetzter Ladung zurückgeführt. Diese Deutung der Doppelschicht ist als erster Schritt zur Annäherung zweier gänzlich verschiedener Betrachtungsweisen, die in der Entwicklung der Kolloidchemie notwendig einmal zusammenstossen mussten, von grosser Bedeutung.

Eine auf eingehende Versuche gestützte Fortführung des erwähnten Gedankengangs verdanken wir J. Duclaux[4]), der das grosse Verdienst hat, die von Borrel und von Malfitano schon verwendeten Kollodiumsäckchen zur eingehenden physikalisch-chemischen Analyse einer grossen Zahl von Kolloidlösungen verwendet zu haben. Diese für die moderne Kolloidforschung geradezu unentbehrlichen Kollodiummembranen können sowohl zur Bestimmung des osmotischen Drucks der Hydrosole, wie auch mit noch grösserem Erfolg zur Trennung der Mizellen von der intermizellaren Flüssigkeit (d. h. des abfiltrierbaren Dispersionsmittels) verwendet werden. Man erhält dadurch einen Einblick in Verhältnisse, die früher der Forschung ganz unzugänglich waren.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen waren sehr überraschend und derart, dass sie zunächst höchst bedenklich erscheinen mussten.

---

[1]) Loc. cit. S. 134.

[2]) Mc. Bain, siehe weiter unten.

[3]) A. de Gregorio Rocasolano Trabajos del Lab. de Investigaciones Bioquímicas, Univ. de Zaragoza 1920—21, S. 36.

[4]) Journ. de Chim. phys. V, 1907, S. 40.

4. Leitfähigkeit und osmotischer Druck bei Elektrolytkolloiden.

Die Leitfähigkeit des im Ultrafilter konzentrierten Eisenoxydhydrosols nimmt zwar zu mit der Konzentration, aber viel stärker als der Konzentration proportional. Der osmotische Druck zeigt noch grössere Eigentümlichkeiten: Manche Hydrosole befolgen das Boyle-vant'Hoffsche Gesetz, die Mehrzahl aber nicht. Bei kolloidem Eisenoxyd z. B. bewirkte eine Verdünnung im Verhältnis 1·84 : 0·15 ein Sinken des Drucks von 22 auf 0·2. Das Verhältnis $\frac{P}{c}$, das konstant sein sollte, sank also von 12 auf 1·4; mehrere andere Anomalien ergaben sich noch bei diesen Versuchen[1]).

Das alles ist keineswegs so schlimm, wie es auf den ersten Blick aussieht; man muss sich nur vor Augen halten, dass wir hier keine gewöhnlichen, verdünnten Elektrolytlösungen vor uns haben, bei denen fast nur die elektrolytische Dissoziation die Abweichungen vom van t'Hoffschen Gesetz bedingt, sondern echte Kolloidlösungen, die starken Veränderungen ausgesetzt sind. Verwendet man den osmotischen Druck als Indikator für die Vermehrung oder Verminderung der Zahl der osmotisch wirksamen Teilchen, dann erhält man sehr wertvolle Aufschlüsse über die Art dieser Veränderungen.

So haben die vielfachen, nachher in Amerika, England und auch in Deutschland ausgeführten osmometrischen Versuche zur Aufstellung der Regel geführt, dass alle Einflüsse, welche die Koagulation begünstigen, also die Teilchenzahl (durch Aggregation) verringern, auch den osmotischen Druck herabsetzen. Die quantitative Verwertung derartiger Versuchsergebnisse muss aber mit äusserster Vorsicht geschehen. Man hat nicht nur die Donnansche Theorie der Membrangleichgewichte zu berücksichtigen, sondern auch auf eine Anzahl andrer Dinge zu achten. Vor allem wird man zweckmässig auch hier wieder nur solche Kolloide zu physikalisch-chemischen Untersuchungen heranziehen, bei welchem man wirklich reproduzierbare Werte erhält.

Mizelle nach Duclaux. Duclaux, der anfangs sehr der rein chemischen Erklärung zugeneigt war, hat sich später der Auffassung von Cotton und Mouton angeschlossen; die Mizelle des kolloiden Eisenoxyds wird z. B. in der in der Anmerkung gegebenen Weise definiert[2]). Die Mizelle besteht also nach Duclaux aus einem Teilchen,

[1]) Journ. de Chim. phys. **7**, 433 (1909).

[2]) Ainsi une micelle d'hydrate ferrique est composée d'un granule portant des ions *Fe*, auxquels correspondent au dehors des ions *Cl*; si nous ajoutons de la potasse *KOH*, c'est-à-dire des ions *OH*, ils iront neutraliser à mesure des ions *Fe* tandis qu'il

das durch Ferriionen aufgeladen ist, und den diffusen abdissoziierten *Cl*-Ionen. Im übrigen behandelt Duclaux theoretisch diese „granules" so, als ob sie gewöhnliche polyvalente Ionen wären, und kommt bei Berechnung des osmotischen Drucks, des Dissoziationsgrades und der Teilchengrössen zu ganz plausiblen Werten; die Resultate seiner theoretischen Betrachtungen[1]) sind als erster Versuch, in ein bis dahin unbekanntes Gebiet einzudringen, jedenfalls sehr beachtenswert.

Die abnorme Zunahme des osmotischen Drucks und der Leitfähigkeit erklärt Duclaux in folgender Weise: Solange die Mizellen sehr weit voneinander entfernt sind, üben die Mizellarionen (die elektrisch geladenen Teilchen, „granules") eine beträchtliche elektrostatische Anziehung auf die Ionen von entgegengesetzten Vorzeichen aus (Helmholtzsche Doppelschicht). Es wäre ein ungewöhnlich grosses Potentialgefälle erforderlich, um sie vom Teilchen zu entfernen; die Mizelle verhält sich daher wie undissoziiert und wirkt osmotisch nur wie ein Einzelteilchen[2]). Nähern sich die Mizellen aber bei genügender Konzentration, so wirkt die elektrostatische Anziehung der einen Mizelle lockernd auf die Ionen der anderen, und die Ionen werden frei[3]), die Mizelle verhält sich wie teilweise dissoziiert und übt einen höheren osmotischen Druck aus. Dementsprechend erhöht sich auch die Leitfähigkeit über das zu erwartende Mass hinaus.

Duclaux stützt seine Theorie durch mehrere Versuchsreihen mit verschiedenen Kolloiden, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.

Dagegen scheint mir ein kurzer Hinweis auf ein ganz anderes Gebiet, dessen physikochemische und kolloidchemische Durcharbeitung schon sehr weit fortgeschritten ist, nützlich; dieser Hinweis ist schon darum hier besonders am Platz, weil bei den jetzt zu betrachtenden Systemen eine Unterscheidung zwischen echten Ionen und Mizellarionen ein und desselben Salzes erforderlich ist. Es handelt sich um die Seifenlösungen, oder um die Lösungen der Alkalisalze von Fettsäuren mittleren und höheren Molekulargewichts.

se formera du chlorure de potassium; et la stabilité diminuera progressivement, en même temps que le liquide intermicellaire s'enrichira en ions (Journal de Chimie physique V, 1907, S. 51).

[1]) Journ. de Chimie physique VII, S. 405—445; 1909.

[2]) Damit in Einklang stehen wohl auch die Versuche von Perrin und The Svedberg nebst Schülern, nach welchen bei sehr verdünnten Hydrosolen und Suspensionen der osmotische Druck der Hydrosole aus dem Sedimentationsgleichgewicht usw. sich berechnen lässt, und die Gold- oder Mastixteilchen sich wie einzelne Moleküle verhalten.

[3]) Im Falle des Eisenoxyds die *Cl*-Ionen.

IV. Die Mizellarionen der Seifenlösungen.

Auf die ultramikroskopische Untersuchung von Bachmann[1]), in welcher der Nachweis erbracht wurde, dass die Erstarrung der Seifenlösungen auf Ausbildung von Fäden, die nach zwei Dimensionen ultramikroskopisch und nach einer makroskopisch sind, soll hier nicht näher eingegangen werden, ebensowenig auf die vier Dissertationen[2]), in welchen die Lösungen der *Na*- und *K*-Salze der Fettsäurereihe (von C_6 bis C_{18}) mit Hilfe kolloidchemischer Methoden näher charakterisiert sind, da sie bald gedruckt werden.

Ich möchte aber erwähnen, dass alle diese Arbeiten zusammen mit den zahlreichen und eingehenden Untersuchungen von Mc. Bain und seinen Schülern übereinstimmend zu dem Schlusse führen, dass die wässrigen Lösungen der reinen Alkalisalze der Fettsäuren (zwischen C_7 bis C_{18}, diese mit inbegriffen) neben Molekülen und Ionen der betreffenden Salze in mittleren Konzentrationen auch (amikroskopische) Mizellarionen, also negativ geladene Kolloidteilchen enthalten, deren Vorhandensein für viele Eigenschaften der Seifenlösungen wesentlich ist. Stark verdünnte Seifenlösungen, namentlich bei höheren Temperaturen sind im wesentlichen normale Elektrolytlösungen, deren Moleküle und Ionen durch Pergament zu dringen vermögen. Je höher die Konzentration und das Molekulargewicht der Seife, um so mehr treten die Kolloideigenschaften der Seifenlösungen hervor, die auf Ausbildung von Mizellen auf Kosten der Seifenmoleküle zurückzuführen sind.

Es seien nur folgende Eigenschaftsänderungen hervorgehoben, die mit der Mizellbildung Hand in Hand gehen: Zunahme der Viskosität, der Elektrolytempfindlichkeit, der Schutzwirkung gegenüber kolloidem Golde, der Oberflächenspannungserniedrigung, der Schaumfähigkeit und Waschwirkung, schliesslich auch die Konzentrationserhöhung bei der Ultrafiltration (alles durch Untersuchungen teilweise eingehender Art bereits festgestellt).

1. Zusammensetzung der Seifenmizellen.

Die Bestimmung der Taupunktserniedrigung (die im Gegensatz zur Messung der Siedepunktserhöhung eindeutige Resultate ergibt), wie die

[1]) Zsigmondy und Bachmann, Kolloid-Zeitschr. **11**, 145 (1912).

[2]) Inaugural-Dissertationen von Müller v. Blumencron, auch Zeitschr. d. Deutsch. Öl- und Fettindustrie 1922, Heft 7, 9, 10 und 11, Prosch, Leeten und Engelmann, Göttingen 1921 und 1922.

der Leitfähigkeit führen Mc. Bain und Salmon[1]) zu einer Schätzung der Mizellbildung in den Lösungen der verschiedensten Zusammensetzung und Konzentration. Sie fanden, dass der Elektrizitätstransport in einigermassen verdünnten Lösungen von Alkalisalzen der Fettsäuren mit niedrigem Molekulargewicht fast nur durch Ionen, in konzentrierteren der Salze mit höherem Molekulargewicht hauptsächlich durch die Mizellen bedingt wird.

Eingehende Betrachtungen widmet Mc. Bain der Zusammensetzung der Mizellionen („ionic micelle"). Er zieht mehrere Hypothesen in Betracht und kommt schliesslich zur Überzeugung, dass die Zusammensetzung der ionic micelle in Natriumpalmitatlösungen durch die Formel

$$(NaP)_x(P)_n^{n(-)} \cdot (H_2O)_m$$

zum Ausdruck gebracht werden kann, worin P den Palmitatrest und P^- das Palmitation darstellt[2]). In verdünnteren Lösungen wird der Wert $(NaP)_x$ klein, so dass das Mizellion als ein Aggregat von Palmitationen mit Wasser betrachtet werden kann, in konzentrierten Lösungen ist andrerseits n gegen x klein, und die Mizelle kann dann als wenig dissoziierter Komplex von Palmitatmolekülen angesehen werden. Obige Formel darf also nicht als chemische Formel im gewöhnlichen Sinne betrachtet werden. Die Zahl n beträgt nach Mc. Bain und Salmon mindestens 10 und kann noch viel grösser sein.

a) Freie Fettsäure als Bestandteil der Mizelle. Was die Zusammensetzung der Mizelle anlangt, so dürfte sie noch etwas komplizierter sein, als die beiden englischen Autoren annehmen; es ist durch die Untersuchung von Müller v. Blumencron wahrscheinlich gemacht, dass auch die durch Hydrolyse der Seifenlösungen frei gemachte Fettsäure einen Bestandteil der Mizellen ausmacht, wenigstens in den konzentrierteren Lösungen. Die Hydrolyse der Seifenlösungen ist, wie wir jetzt wissen, zwar sehr gering, aber immerhin ausreichend, um viele Milliarden amikroskopischer Fettsäuretröpfchen pro Kubikmillimeter entstehen zu lassen. Diese sind — obgleich die absolute Menge der Fettsäure ausreichend sein müsste, und die Differenz der Brechungsexponenten von Fettsäure und Seifenlösung gross genug ist — in konzentrierten Lösungen unsichtbar. Erst beim Verdünnen macht die Fettsäure sich als — submikroskopische — Trübung bemerkbar.

[1]) Journ. of the Amer. Chem. Soc. **42**, 427 (1920) und Proc. Roy. Soc. A. **97**, 44 (1920).

[2]) P und $P-$ können natürlich auch als Symbole für andere Fettsäurereste und -ionen gebraucht werden.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die optische Homogenität der konzentrierten Seifenlösungen darauf beruht, dass die Fettsäure in ihnen in amikroskopisch kleinen Teilchen an die Mizelle gebunden ist, vielleicht sogar den Kondensationskern bildet, an den die Seifenmoleküle sich anlagern[1]). Das Gebundensein der „freien" Fettsäure an die Seifenmizelle macht sich übrigens auch in der Schaumfähigkeit und in den Kurven, welche die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration darstellen, bemerkbar[2]).

b) Natrium wandert zur Anode. Dass Mc. Bain mit der Annahme, dass die Mizelle reichlich undissoziiertes Natriumpalmitat enthält, recht hat, hat W. Leeten[3]) direkt durch Überführung nach Hittorf bewiesen. Das Natrium wandert bei der Elektrolyse in grösseren Mengen zur Anode als zur Kathode. Die dadurch entstehende Anreicherung von Natrium im Anodenraum hat Leeten bei 0·1 und 0·02 norm.-Natrium-Oleatlösungen experimentell erwiesen.

c) Unbeständigkeit der Seifenmizelle. Betrachten wir die Seifenmizelle im Vergleich mit den bisher beschriebenen anorganischen Mizellen (der Zinnsäure, des Goldes, des Cassiusschen Purpurs und anderer), so fällt vor allem ihre Unbeständigkeit auf. Sie wechselt ihre Zusammensetzung, entsteht und zerfällt mit Änderungen der Konzentration und der Temperatur. Dabei bleibt ihre Grösse stets sehr klein, sie konnte bisher nicht im Ultramikroskop beobachtet werden; auch passiert sie leicht die gewöhnlichen Ultrafilter aus Kollodium. Erst die feinporigsten Membranen, die „Ultrafeinfilter", deren Darstellung mir neuerdings gelungen ist[4]), vermögen sie reichlich zurückzuhalten, falls man Filter verwendet, deren Poren so eng sind, dass sie zwar Wasser, Zucker- und Kochsalzmoleküle durchlassen, jedoch den Molekülen und Ionen von Congorot und Benzopurpurinlösungen den Eintritt so vollkommen verwehren, dass die Filter davon nicht einmal angefärbt werden. Natriumoleatlösungen (auch recht verdünnte) konnten so bis zur Schleimkonsistenz konzentriert werden, und das Filtrat enthielt nur wenig Natriumoleat (Leeten). Natriumsalze mittlerer Fettsäuren (C_{10}, C_{12} u. a.) liessen sich weniger stark konzentrieren,

---

[1]) Sollte dies der Fall sein, so würde das in Anlehnung an Reychlers Vorstellungen in meiner Kolloidchemie III, S. 314 gegebene Bild eines von Seife geschützten Russteilchens wohl auch für die Mizellen in der Seifenlösung zutreffend sein; man müsste nur das Russteilchen durch ein Fettsäuretröpfchen ersetzt denken.

[2]) Müller v. Blumencron, loc. cit.

[3]) Inaug.-Diss. Göttingen 1922.

[4]) Noch nicht veröffentlicht.

und das Filtrat enthielt noch reichlich Salz (Müller v. Blumencron, Prosch).

Die Moleküle und Ionen der Seifenlösungen, vielleicht auch die kleineren Mizellen haben also die Fähigkeit, leichter durch Poren zu dringen, als die genannten Farbstoffmoleküle, und darum ist es auch schwer, eine Membran zu finden, die für osmometrische Versuche an Seifenlösungen geeignet ist. (Ferrocyankupfer wird zersetzt.)

d) Zustandsänderungen. Es scheint sich ein von der Temperatur und Konzentration abhängiges Gleichgewicht zwischen dem kristalloid gelösten Anteil und den Mizellen einzustellen bei Siedehitze sehr schnell, bei Zimmertemperatur langsam. Dies konnte Prosch an Natriumlaurinatlösungen zeigen durch Bestimmung der Gold-Schutzzahlen, die sich als empfindlicher Indikator zur Feststellung derartiger Veränderungen in Kolloidlösungen erweisen. Verdünnt man eine Laurinatlösung bei gewöhnlicher Temperatur, so bleibt der Zerteilungszustand zunächst derselbe wie in der konzentrierten Lösung, ändert sich aber (kenntlich am Anwachsen der Schutzzahlen) mit der Zeit, bis er nach drei Tagen konstant wird. Erhitzen bis zum Sieden und rasches Abkühlen führt bei gealterten wie bei frisch bereiteten Lösungen derselben Konzentration zu gleichen Werten der Schutzzahl.

Stark ist der Einfluss der Grösse der Goldteilchen auf die Schutzzahlen und enorm der Einfluss des Molekulargewichts der Fettsäure.

Man hat in der Tat bei den so einfach erscheinenden Lösungen der Alkalisalze reiner Fettsäuren eine ganze Welt von Erscheinungen vor sich, die einen Begriff geben mögen von der Kompliziertheit der Vorgänge, die in den Flüssigkeiten des tierischen oder pflanzlichen Körpers sich abspielen.

Zusammenfassung.

Dieser Gegenstand wurde hier so ausführlich behandelt, um auch dem Fernstehenden zu zeigen, dass der Begriff Mizelle ein integrierender Bestandteil der modernen Kolloidforschung geworden ist, zu dem mehrere Forscher durch das eingehende Studium ganz verschiedener Kolloidsysteme gelangt sind. Mit Absicht wurden sehr verschiedenartige Kolloidlösungen als Beispiele herangezogen: an ihnen ist ersichtlich, dass der Begriff Mizelle eine ganze Reihe von Gebilden umfasst, die mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Methoden der Kolloidforschung sich noch näher charakterisieren lassen.

Während das Nägelische Mizell ein kristallines Einzelteilchen darstellt, umfasst der Begriff Mizelle Teilchen von sehr verschiedener Be-

schaffenheit samt der die elektrischen und zum Teil die chemischen Eigenschaften des Systems bedingenden Doppelschicht. Ja, man kann sagen, dass den modernen Kolloidforschern die elektrische Ladung das wesentliche geworden ist, während das Studium der Teilchen selbst vielfach vernachlässigt wurde.

Wir wissen jetzt, dass diese Teilchen sowohl kristalline Primärteilchen (kolloides Gold, V_2O_5 usw.) wie teilweise flüssigkeitserfüllte Sekundärteilchen (Mizellverbände im Sinne Nägelis, kolloide Zinnsäure, Cassiusscher Purpur), oder auch Anhäufungen von Molekülen und Ionen von vorübergehender Beständigkeit auch kombiniert mit Kondensationskernen (z. B. in Seifenlösungen) sein können.

Sowohl die Primär- wie die daraus entstehenden Sekundärteilchen sowie der Grad ihrer elektrischen Ladungen können zuweilen eine relativ grosse Beständigkeit aufweisen und die Teilchen verhalten sich dann so, als ob sie echte, einigermassen stabile, polyvalente Ionen einer Substanz von hohem Molekulargewicht wären.

Andrerseits kann man durch Wechsel der Entstehungsbedingungen einer kolloiden Lösung sowohl die Grösse der Primär- wie der Sekundärteilchen zielbewusst variieren und so eine geradezu überraschende Mannigfaltigkeit der Eigenschaften herbeiführen.

Weiter lässt sich durch Vermehrung des Peptisationsmittels eine starke Verkleinerung der Sekundärteilchen herbeiführen und gleichzeitig eine Verkleinerung des Verhältnisses Masse zu Ladung; je kleiner dieses Verhältnis wird, um so elektrolytähnlicher wird die kolloide Lösung, und sehr kleine elektrisch geladene Kolloidteilchen wird man kaum mehr von echten Ionen unterscheiden können.

Noch eines sei hier hervorgehoben: In den letzten zwei Dezennien glaubte man vielfach das Heil der Kolloidchemie in der Aufstellung allgemeiner Regeln oder Gesetze finden zu können, die sich feststellen lassen unabhängig von der chemischen Natur der in Betracht kommenden Substanzen. Versuchen wir das allgemeine herauszuholen, die gemeinsamen Merkmale der in den Abschnitten II, III und IV kurz charakterisierten Systeme festzustellen, so gelangen wir zu einem recht inhaltsarmen Begriff, der keine Vorstellung zu geben vermag von der eigentlichen Beschaffenheit der zur Untersuchung herangezogenen Systeme, von der überraschenden Vielseitigkeit, die man bei näherer Betrachtung selbst einander nahestehender Kolloidlösungen antrifft.

Wer also einen richtigen Begriff von den Kolloiden erhalten will, muss sich trotz der Wichtigkeit der allgemeinen Ergebnisse der bis-

herigen Forschung schon die Mühe nehmen, die einzelnen typischen Vertreter derselben näher kennen zu lernen. Es lohnt sich schon, sie zu studieren, denn selbst der erfahrene Kolloidforscher trifft immer wieder auf neue, unerwartete Erscheinungen, wie sie beim Cassiusschen Purpur, kolloiden Vanadinpentoxyd oder bei den Seifenlösungen sich offenbart haben. Wer z. B. hätte erwartet, dass bei der Elektrolyse einer Seifenlösung (also der Lösung des Alkalisalzes einer einbasischen Säure) das Natrium an der Anode sich anreichert? Nach unseren Erfahrungen ist die Überführung von Alkalimetallen nach der Anode bei Kolloiden nicht selten. Derartige Erscheinungen sind aber nicht mehr überraschend, seit wir über die Beschaffenheit der Mizellen näher orientiert sind.

Der Begriff Mizelle, wie er durch die beiden Symbole

$$\square\, Anion + Kation \qquad \square\, Kation + Anion$$

veranschaulicht wird, erhält erst dann seine wahre Bedeutung für die Kolloidchemie, wenn man an typischen Einzelfällen festgestellt hat, welche Beschaffenheit das Teilchen besitzt, welche Ionen die Ladung der Teilchen bedingen, und welche davon abdissoziiert sind.

Während die typischen Reaktionen der Kolloide in der Regel durch das aufladende Ion bedingt oder beeinflusst werden, ist die Teilchenbeschaffenheit bestimmend für die übrigen Eigenschaften der Kolloidlösung.

Sowohl die Art der Raumerfüllung der Ultramikronen, wie auch die Zusammensetzung der in ihnen enthaltenen Primärteilchen sind neben der Konzentration wesentlich für die Farbe, diffuse Zerstreuung, Zähigkeit und andere Eigenschaften der Hydrosole.

Die Frage nach der Beschaffenheit der Ultramikronen (nach ihrer Kolloidstruktur und chemischen Zusammensetzung) kann zurzeit schon gestellt werden. Die modernen Methoden der Kolloidforschung geben die Möglichkeit, bei nicht allzukomplizierten Kolloidlösungen eine zufriedenstellende Antwort auf obige Frage zu finden; wie dieselbe in einzelnen schon näher untersuchten Fällen ausfällt, ist in vorliegender Abhandlung gezeigt worden. Die folgende Inhaltsangabe wird die Orientierung erleichtern.

Inhalt.

Seite

I. Überblick 292
1. Zwei Anschauungen über das Wesen der Kolloidteilchen und ihrer elektrischen Ladungen 292
2. Elektronenladungen 293

Seite
3. Ionenladungen 294
a) Die Art der aufladenden Ionen. Jod- und Silberionen als Bestandteile der Oberflächenschicht des Raumgitters 295
b) Ladung durch Ionenadsorption 296
c) Teilchenladung durch chemische Prozesse an der Oberfläche (vielleicht gepaart mit Ionenadsorption) 296
d) Peptisation 297
II. Teilchenladung und Struktur der Elektrolytkolloide, erläutert an einzelnen Beispielen. — Kolloide Oxyde als Elektrolytkolloide; kolloide Gemenge 299
1. Hydrosol der Zinnsäure 300
a) Symbolische Formel für die Zinnsäureteilchen (Mizellarionen) 301
b) Tatsächliche Raumerfüllung des Teilchens 302
c) Anteil der Zinnsäuremizelle am Elektrizitätstransport 304
2. Cassiusscher Purpur 305
a) Symbol für die Teilchen (Mizellarionen) im Hydrosol des Cassiusschen Purpurs 306
b) Tatsächliche Raumerfüllung derselben 306
3. Kolloides Vanadinpentoxyd 307
a) Als Micellarlösung im Sinne von Nägeli (kristalline Primärteilchen) . . . 307
b) Kristalloide Löslichkeit des V_2O_5, auf ultramikroskopischem Wege bestimmt, annähernd 1 : 500000. (Die Pentoxydstäbchen lösen sich sehr langsam in reinem Wasser) 308
c) Schnelles Teilchenwachstum bei Gegenwart von *HCl* 310
d) Elektrizitätstransport durch die Mizelle des Pentoxydsols (Anteil der Mizelle an der Leitfähigkeit) 310
III. Der neue Begriff „Mizelle“ 310
1. Anteile des kolloid Gelösten (der Mizellen) an der Leitfähigkeit 310
2. „Die Mizelle“ (la micelle, la micela), Definition von Cotton und Mouton (le granule = ionic micel = Mizellion. Intermizellare Flüssigkeit = liquide intermicellaire (abfiltrierbare Flüssigkeit) 312
3. Erklärung der Doppelschicht durch Cotton und Mouton und durch Duclaux; Mizelle des kolloiden Eisenoxyds nach Duclaux 313
4. Leitfähigkeit und osmotischer Druck bei Elektrolytkolloiden 314
IV. Die Mizellionen der Seifenlösungen 316
1. Zusammensetzung der „ionic micelle“ nach Mc. Bain 316
a) Freie Fettsäure als Bestandteile der Mizelle 317
b) Natrium; Anreicherung desselben im Anodenraum bei der Elektrolyse . . 318
c) Grösse und Unbeständigkeit der Seifenmizellen; Ultrafiltration; die Mizellen sind sehr klein 318
d) Feststellung der Zustandsänderungen mit Hilfe der Goldschutzzahlen . . . 319
Zusammenfassung 319

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.
März 1922.

Übernahme von photometrischen Registrierungen durch das Physikalische Institut der Universität Hamburg.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 16. 2. 22.)

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat Mittel zur Verfügung gestellt, um im Physikalischen Institut der Hamburgischen Universität mit registrierenden Mikro-Photometern[1]) unentgeltlich für die deutsche Wissenschaft photographisch-photometrische Registrierungen ausführen zu können. Die Ausführung solcher Registrierungen für wissenschaftliche Zwecke ist kostenlos. Für wissenschaftliche Untersuchungen für die Technik wird für jede angefertigte Registrierplatte ein Preis berechnet, der etwa das Dreifache des jeweiligen Preises der käuflichen Platte ist.

Für die Registrierungen stehen zwei Neukonstruktionen des obengenannten Instrumentes zur Verfügung, und zwar:

1. Ein grosses Präzisions-Registrier-Mikrophotometer[2]) mit den Übersetzungsverhältnissen 1 : 7·786 und 1 : 46·60, welches sich besonders zur Photometrierung schmaler Objekte z. B. Spektrallinien, Interferenzerscheinungen usw. eignet.

2. Ein photometrisch-registrierender Komparator[3]) mit dem Übersetzungsverhältnis 1 : 1 für diffusere Objekte, z. B. Röntgenspektrogramme, Debye-Scherrer-Ringe, Absorptionsspektren von Farbstoffen usw.

---

[1]) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **39**, 705 (1912).
[2]) F. Goos, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **41**, 313 (1921).
[3]) F. Goos, Physik. Zeitschr. **22**, 648 (1921).

Bei den mit dem erstgenannten Instrument erhaltenen Registrierplatten können die Längenabstände durch Division mit 7·786 bzw. 46·60 auf die Längenabstände der Objekte auf der Originalplatte umgerechnet werden, doch ist dabei zu beachten, dass die Werte 7·786 bzw. 46·60 nur Mittelwerte sind, während streng genommen, infolge der gewählten optischen Anordnung, die Übersetzungsverhältnisse nach dem Rande der Platte zu grösser werden. Die Fehler aber, die man begeht, wenn man mit diesen Mittelwerten rechnet, betragen auf die Originalplatte bezogen, für die 7·8fache Übersetzung im Maximum 2·5 μ, im Durchschnitt 1·1 μ, für die 46fache Übersetzung im Maximum 0·4 μ, im Durchschnitt 0·2 μ, vorausgesetzt, dass man die äussersten Randzonen der Registrierplatte in Breite von 1 cm ausser acht lässt. Sollen Längenmessung höchster Präzision — der Apparat erlaubt solche auf 0·1 μ genau auszuführen — gemacht werden, so werden in jedem einzelnen Falle genaue Korrektionswerte für das Übersetzungsverhältnis auf Wunsch mitgeteilt.

Was die Wahl dieser beiden Übersetzungsverhältnisse anbetrifft, so ist dafür nicht nur die Art der betreffenden Objekte massgebend, sondern aus ökonomischen Gründen auch die Länge der auszuphotometrierenden Strecken, da ja bei Benutzung der 46fachen Übersetzung nur $2^1/_2$ mm der Originalpatte auf der 12 cm langen Registrierplatte zur Abbildung kommen, also z. B. ein Spektrum von 60 mm Länge 24 Registrierplatten erfordert, während mit der 7·8fachen Übersetzung nur 4 Platten notwendig wären.

Besonders zu betonen ist noch, dass für Registrierungen mit diesem Apparat wegen der Dimensionen des Plattentisches die Grösse der einzusendenden Platten in der Registrierrichtung 12 cm nicht überschreiten darf, während in der Querrichtung der Abstand der Objekte von beiden Rändern der Platte nicht grösser als 6 cm sein darf. Grössere Platten müssen also von den Einsendern vorher entsprechend zerschnitten werden.

Bei dem unter 2. genannten Registrierkomparator ist das Übersetzungsverhältnis streng konstant und zwar 1 : 1. Auf dem Schlitten dieses Apparates können Originalplatten bis zu 13×18 cm Grösse aufgelegt werden, und eine Strecke von 18 cm Länge ohne abzusetzen auf einer Registrierplatte von ebenfalls 18 cm Länge registriert werden.

Allgemein wird gebeten, bei Einsendung von Platten folgendes zu beachten:

A) Bezeichnet man mit $J =$ die Intensität des auf die Platte einfallenden Lichtes, mit $E =$ die Intensität des durch die geschwärzte

elle durchgegangenen Lichtes, und nennt man den Ausdruck

$$S = \log I - \log E$$

die Schwärzung der betreffenden Stelle, bezeichnet man ferner mit

S_0 = die Schleierschwärzung, mit

S_1 = die geringste Schwärzung, deren Photometrierung gewünscht wird, mit

S_2 = die grösste Schwärzung, deren Photometrierung gewünscht wird,

so soll möglichst sein

1. $S_2 - S_1$ nicht grösser als 1·6,
2. $S_1 - S_0$ nicht kleiner als 0·1,
3. S_0 möglichst klein.

B) Auf den Platten müssen diejenigen Strecken, die ausphotometriert werden sollen, genau durch Marken, etwa Pfeile oder dergleichen gekennzeichnet sein; eventuell im Objekt anzubringende Orientierungsmarken müssen ebenfalls vom Einsender angebracht sein, so dass sich die hier zu leistende Arbeit lediglich auf das Durchphotometrieren beschränkt.

C) Sollen längere auf ein und derselben Platte befindliche Spektren, die mehrere Registrierplatten erfordern, photometriert werden, so ist anzugeben, ob die einzelnen Registrierplatten streng photometrisch miteinander vergleichbar sein sollen, oder ob jede Registrierplatte für sich unabhängig benutzt werden soll.

Selbstverständlich können Objekte auf verschiedenen Originalplatten nicht ohne weiteres aufeinander bezogen werden. Näheres über die Arbeitsmethoden der photographischen Photometrie findet sich bei J. Hartmann[1]) und P. P. Koch[2]). Sollen die auf einer Platte befindlichen Objekte aus irgendwelchen Gründen teils mit dem Komparator, teils mit dem grossen Präzisions-Registrierphotometer registriert werden, so müssen entweder besondere Intensitätsmarken vorhanden sein, oder aber in den Objekten selbst bestimmte Stellen angegeben werden, die, als Intensitätsmarken dienend, sowohl beim Registrieren mit dem einen wie mit dem anderen Instrument mit registriert werden und den photometrischen Anschluss vermitteln.

D) Die Registrierplatten, welche von hier zur Ablieferung gelangen, tragen rechts am oberen Plattenrande (Schicht nach vorne) bei Photo-

---

[1]) J. Hartmann, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **19**, 97 (1899).

[2]) P. P. Koch, Ann. d. Physik **30**, 841 (1909).

metrierung mit dem grossen Präzisionsphotometer die Bezeichnung K. G. mit angefügter Nummer, bei Photometrierung mit dem Komparator die Bezeichnung C. mit angefügter Nummer; ausserdem noch einige Zeichen, deren Bedeutung die beigefügte Skizze erläutert.

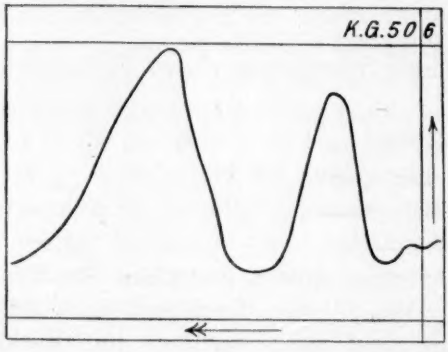


Fig. 1.

Der Pfeil ↑ zeigt wachsende Schwärzung an, der Pfeil ←— zeigt die Registrierrichtung an. Die zwei horizontalen hellen Linien oben und unten sind Nullmarken für die photometrischen Werte, die vertikale helle Linie am rechten Plattenrande ist Nullmarke für Längenmessungen.

E) Die Erledigung der Registrierarbeiten erfolgt schnellstens in Reihenfolge der Eingänge. Doch behält sich das Institut vor bei sehr umfangreichen Einsendungen eventuell eine Zwischenschaltung kleinerer Arbeiten eintreten zu lassen.

Berlin, Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft. E. V.
Hamburg, Physikalisches Institut der Universität.
Dezember 1921.

Bücherschau.

Der Aufbau der Materie. Drei Aufsätze über moderne Atomistik und Elektronentheorie von Max Born. 81 Seiten. Mit 36 Figuren im Text. Berlin, Julius Springer 1920. Preis geh. M. 8.60.

Der erste der drei Aufsätze, die ursprünglich in den „Naturwissenschaften" erschienen sind, behandelt die Atomistik der Elektrizität, den Aufbau des Atoms, die Grundsätze der Bohrschen Theorie. Der zweite bringt den Übergang von der elastischen zur elektromagnetischen Lichttheorie, die Gittertheorie der Kristalle, die Ionengitter. Der dritte behandelt in der Hauptsache den Zusammenhang zwischen der modernen Atomistik und den Problemen der chemischen Affinitätslehre: die theoretische Berechnung der chemischen Konstanten und die Überlegungen, die sich an die Energie der Kristallgitter und der Ionisierung knüpfen und vor allem durch die Arbeiten des Verf. gefördert wurden.

Die rasche Entwicklung der Atomistik in den letzten Jahren hat das Erscheinen einer grossen Zahl von Schriften zur Folge gehabt, die Anspruch darauf erheben, den Leser in leicht verständlicher Form mit den experimentellen und theoretischen Fortschritten bekannt zu machen. Meist wird die Leichtverständlichkeit durch völligen Verzicht auf tieferes Eindringen, ja sogar auf Richtigkeit des Gebotenen erkauft. Die vorliegende Schrift zeigt, dass es möglich ist, eine wirklich leicht verständliche Darstellung zu geben, ohne an der Oberfläche zu bleiben. Der Verf. setzt keine Kenntnisse voraus, über die nicht jeder Naturwissenschaftler verfügt, und führt den Leser doch bis an die Front der Forschung. Das gilt besonders für den dritten Aufsatz, in dem die grundlegenden Probleme aufgerollt werden, welche die Chemie der Atomistik stellt.

Das kleine Buch ist, wie kaum ein anderes, geeignet, dem Nichtphysiker eine Vorstellung von der Arbeit der modernen Atomistik zu geben und zu tieferem Eindringen anzuregen. *Halban.*

Handbuch der präparativen Chemie. Ein Handbuch für das Arbeiten im Laboratorium, unter Mitwirkung verschiedener Fachgenossen, herausgegeben von Professor Dr. Ludwig Vanino. Zweite, vielfach vermehrte Auflage. I. Band: Anorganischer Teil. Stuttgart, Ferdinand Enke, 1921. 812 Seiten mit 95 Textabbildungen. Preis geh. M. 140.—.

Die erste kurz vor dem Kriege erschienene Auflage dieses Werkes hat mit Recht eine sehr günstige Aufnahme gefunden. Der damals in dieser Zeitschrift erfolgten Besprechung (88, 639) sei nur hinzugefügt, was schon das Titelblatt angibt, dass eine wesentliche Erweiterung des Inhalts stattgefunden hat und über 700 Präparate beschrieben werden. Gelegentlich vermisst man Fortschritte der neuesten Zeit, so bei den Verbindungen von Bor und Silicium, doch handelt es sich ja bei diesen nicht um täglich im Laboratorium gebrauchte Substanzen. Des weiteren wäre es vielleicht angebracht, die Literaturnachweise zu vermehren, derart, dass nicht nur hauptsächlich die Quellen der beschriebenen Verfahren, sondern auch die anderer angeführt werden.

Die Ausstattung verdient alles Lob, auch ist hervorzuheben, dass Figuren, die aus der Literatur fertig übernommen sind, mit Quellenangabe versehen sind. Mit Nachdruck

aber muss gegen den Versuch protestiert werden, eine neue wissenschaftliche Schreibweise einzuführen. Kalzium, Azetat, Silizium oder gar Zyan und Zer zu schreiben, liegt erstens gar kein Grund vor, dann aber ist von der Deutschen Chemischen Gesellschaft ausdrücklich beschlossen worden, diese Schreibweise nicht einzuführen.

Wenn diese Schreibweise auch in dem zweiten Bande, den man mit Interesse erwarten darf, angewendet werden sollte, dürften „aci" und „azi" einige Schwierigkeiten bereiten. *C. D.*

Die Schwimmaufbereitung der Erze von Paul Vageler. Dresden und Leipzig, 1921. Verlag Theod. Steinkopff. Preis geh. M. 16.—.

Immer bereitet es eine gewisse Freude, zu sehen, wie ein mit Erfolg ausgeführtes technisches Verfahren aus dem Stadium des blossen Probierens in ein solches Stadium übergeht, wo man aus klarer Erkenntnis beginnt, den Prozess wissenschaftlich zu leiten. Auf einem solchen Wege befindet sich das Verfahren, Erz und Gang dadurch zu trennen, dass das an sich spezifisch schwerere Erz zum Schwimmen gebracht wird, während der Gang zu Boden fällt: die sog. Schwimmaufbereitung. P. Vageler macht nun den Versuch, die allgemeinen, physikalisch-chemischen Grundlagen aller Schwimmaufbereitungsverfahren aufzudecken. Die älteste Theorie hierüber von der unterschiedlichen Benetzbarkeit der Erze gibt kein genügendes Mass, denn der Randwinkel Mineral-Flüssigkeit war abhängig von der Provenienz und Vorgeschichte des Erzes, variierte mit Spuren von Verunreinigungen und mit der Zeit. Elektrolyte beeinflussen den Prozess bei kaum merkbarer Veränderung des Randwinkels. Aus dieser ungenügenden Erklärungmöglichkeit durch die Oberflächenspannungs- und Randwinkeltheorie bewegte sich das Studium mehr in das Gebiet der Kapillar- und Kolloidchemie, insbesondere in das Studium der Adsorptions- und Koagulationsgesetze und deren Anwendung auf die Schwimmaufbereitung. Verf. ist nun bestrebt, die dabei wirksamen Kräfte auf Valenzkräfte (Haupt- und Nebenvalenzen im Sinne A. Werners) und diese auch noch auf die der modernen Atomtheorie entnommenen elektrostatischen Kräfte zurückzuführen. Dieses ein wenig kühne Unterfangen dürfte auf den wissenschaftlichen Leser einen anderen Eindruck machen als auf den Praktiker, der oft nicht weiss, wie weit solche Begriffe noch zum Bereich experimenteller Forschung gehören. Um so weniger erscheint die Einführung neuer Begriffe am Platze, als sie bei der Kompliziertheit der Probleme ja doch den üblichen, wenn auch theoretisch noch längst nicht aufgelösten Begriffen wie Adsorption und selbst Oberflächenspannung wieder weichen müssen. Daneben berücksichtigt der Verf. eine ganze Reihe anderer kolloidchemischer Effekte sehr glücklich. So den elektrischen Ladungssinn, und dessen Bedeutung für die Koagulationserscheinungen. Ferner die Hydratisierung des Ganges, die für die Aufschliessung oxydischer Erze in Betracht kommt, und die Wirkung von Schutzkolloiden. Es wird klar erkannt, welche Rolle die oberflächenaktiven Stoffe (technisch Schaumbildner genannt) spielen. Beachtlich erscheinen die Kapitel über „Praktische Gesichtspunkte für die rationelle Leitung der in der Trübe sich abspielenden Prozesse" und ferner die „Untersuchungsmethoden von Erzen und Reagenzien für die Zwecke der Schwimmaufbereitung", und zwar deshalb, weil die Konsequenzen der theoretischen Überlegungen vielseitig gezogen werden. Das letztgenannte Kapitel auch deswegen, weil es die immerhin neuartigen Methoden einer physikalisch-chemischen, genauer dispersoid-chemischen Analyse gibt, wenn auch erkennbar ist, dass auf diesem Wege noch recht viel zu tun ist, (insbesondere im Kapitel über Adsorption von Dämpfen an festen Pulvern). Man kann allgemein sagen, dass es dem Verf. geglückt ist, die Fülle der Faktoren theoretisch weitgehend zu analysieren und somit die allgemeinen physikalisch-

chemischen Grundlagen der Schwimmaufbereitung gegeben zu haben. Daneben findet der praktisch interessierte Leser noch eine konzentrierte „Übersicht einiger wichtiger im Grossbetriebe erprobter Prozesse", über die im einzelnen zu sprechen hier nicht der Ort ist. *A. Kuhn.*

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von Abderhalden. I, Chem. Meth. Teil 1, 3 (Lief. 37): H. Bauer, Methoden zum Nachweis und zur Erkennung ungesättigter Verbindungen. Preis M. 15.—.

Verfasser hat es sich zur Aufgabe gemacht, die zum Nachweis ungesättigter Verbindungen dienenden Methoden für den Biologen in übersichtlicher Weise zusammenzustellen. Die klare Anordnung des Stoffes und viele der Literatur entnommene, gute präparative Vorschriften sind für den experimentell Arbeitenden von Vorteil. Dagegen wären an manchen Stellen, da es sich ja nicht nur um Kenntnis der Reaktionen, sondern auch um deren präparative Bearbeitung handelt, mehr Literaturzitate wünschenswert (z. B. bei ungesättigten Kohlenstoffsauerstoff, Kohlenstoff-Stickstoff und Kohlenstoff-Schwefelverbindungen). Nicht ganz gerechtfertigt erscheint es mir, Azoverbindungen und Amine in gleicher Weise als ungesättigte Stickstoffverbindungen zu bezeichnen und zu beschreiben. Denn schliesslich ist doch Addition von Salzsäure an Amine ein Vorgang ganz anderer Art als die Addition von Wasserstoff an Azoverbindungen oder als andere Additionsreaktionen ungesättigter Verbindungen. Wollte man aber trotzdem die Amine hier behandeln, so müsste man sie mit all den übrigen Verbindungstypen zusammenstellen, die zur Bildung von Molekül oder Komplexverbindungen neigen.

Aber trotz dieser Mängel kann die Schrift dem Biologen von Nutzen sein, da er in ihr im wesentlichen alle Reaktionen ungesättigter Verbindungen zusammengestellt findet. *S. G.*

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden herausgegeben von Prof. Dr. Emil Abderhalden. Lieferung 30, Abt. I, Teil 1, Heft 2. Wien und Berlin, Urban und Schwarzenberg. Preis M. 30.—. Paul Hirsch, Prüfung der gebräuchlichsten Lösungen und Reagentien auf Reinheit. — Egon Eichwald, Das Arbeiten mit optisch-aktiven Kohlenstoffverbindungen. — Julius Schmidt, Methoden zu Untersuchungen auf dem Gebiet der Tautomerie und Desmotropie.

Der Aufsatz von Hirsch behandelt in üblicher Weise etwas über 100 biologisch wichtige Präparate und ist mit einer Reihe von Tabellen über spezifische Gewichte und Löslichkeit ausgestattet. Zum Inhalt ist wenig zu bemerken; vielleicht wäre es richtig, manche Daten etwas genauer anzuführen und sich beispielsweise nicht mit der Angabe zu begnügen, dass Äthyläther zwischen 34° und 36° siede oder, dass Mohrsches Salz „genau" ein Siebentel seines Gewichtes Eisen enthalte.

Die optisch-aktiven Kohlenstoffverbindungen werden nur in Auswahl besprochen, offenbar wieder in Rücksicht auf ihr biologisches Interesse.

Der die Tautomerie behandelnde dritte Teil ist sehr ausführlich und sorgsam bearbeitet und deshalb auch für Chemiker interessant. Vielleicht hätte etwas energischer betont werden sollen, dass von den 5 oder 6 für die Tautomerie gebräuchlichen Synonymen 4 oder 5 entbehrlich sind. *C. D.*

Der Mensch als Kraftmaschine von Prof. Dr. Carl Oppenheimer. 118 S. Verlag Georg Thieme, Leipzig, 1921.

Bei der für unsere Epoche charakteristischen Arbeitsteilung auf allen Gebieten der Forschung ist es als höchst dankenswerte Leistung zu bezeichnen, wenn sich der Spezialforscher die Mühe nimmt, die Aussenstehenden in seinen engeren Kreis an Hand einer gedrängteren, zusammenfassenden Darstellung einzuführen. Geht dieses Unternehmen gar von einem an der eigentlichen experimentellen Forschung Unbeteiligten aus, wie im vorliegenden Falle, so ist der Versuch doppelt begrüssenswert, indem hier die Möglichkeit subjektiver Färbung von vornherein ausgeschaltet bleiben kann, was ja bei Schilderungen gebietseigener Autoren einem psychologischen perpetuum mobile gleichkommen müsste.

In mehreren Kapiteln macht nun der Verfasser mit allgemeinen Grundfragen bekannt, und stellt insbesondere das Problem in den Mittelpunkt, ob der lebende Organismus mit einer kalorischen oder aber einer chemodynamischen Maschine vergleichbar ist. Es ist für den Kenner physiologischer Vorgänge wohltuend, hier einmal die Darstellung von der Feder des Physiologen statt des Maschinentechnikers zu vernehmen, da ersterer nicht allein Sinn für die energetische Leistung aufzubringen imstande ist, sondern auch für den Umstand, dass die maschinellen Systeme des Organismus im Gegensatz zu wirklichen Maschinen auch bei vollkommener Ruhe leben, d. h. Zellarbeit mannigfacher Art verrichten, und dass die Leistung besonderer mechanischer Arbeit geradezu einer besonderen Zellarbeit gleich ist, bei der sodann die maximale Arbeit der zelleigenen chemischen Reaktion zur Geltung kommt. Die Gegenüberstellung dieses letzteren Begriffes und des Berthelotschen Prinzips der grössten Wärmetönung bildet denn auch den Gegenstand des 1. Kapitels in der Darstellung. Hart an erkenntnistheoretischen Klippen vorbei führte die Frage, ob der Inhalt des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik für die lebende Substanz Geltung besitzt, wo ersterer in der Schlussfolgerung nur für den Fall seine Grenzen erreicht, wenn es sich nicht mehr um einen Umsatz primär gebildeter Wärme in Arbeit handelt, sondern wo chemische Energie ohne den Umweg über die Wärme in mechanische Arbeit verwandelt wird, wobei Wärme nur als Mass des gebundenen und irreversiblen Anteils der energetischen Änderung auftritt. Die Kalorie als Mass energetischer Leistungen überhaupt hat nur in Verbindung mit der Möglichkeit eines Wärmetransportes Sinn, welch letzterer das Bestehen von Temperaturspannungen erfordert, ein Umstand, der die kalorische Theorie zunichte macht. Damit würde nicht nur die kalorische Messbarkeit des Energiegehaltes der Nahrungsstoffe fallen, sondern auch der Begriff der Isodynamie. Zum Glück aber besitzt das Berthelotsche Prinzip für die Verbrennung ersterer, ebenso wie für eine grosse Reihe chemischer Vorgänge anderer Art, Gültigkeit, indem hier die Abnahme der freien Energie jener der Gesamtenergie (Wärmetönung) nahezu gleichkommt. Dieser Tatbestand rettet also die Möglichkeit kalorischer Messung. Eingehend wird die Bedeutung des oben angedeuteten Ruhewertes des Organismus geschildert, sowie des sog. Leistungszuwachses bei körperlicher Massarbeit. Hier wird auf den Zusammenhang des Ruheumsatzes mit der Schaffung von physikalisch-chemischen (neben chemischen) „Ungleichgewichten" — so nennt der Verfasser die sich ergebenden Energieunterschiede — hingewiesen, unter welchen die osmotischen Arbeiten bei der Sekretion, die Quellungsarbeit, die Bildung von Oberflächenspannungen und elektrischen Potentialen die wichtigste Rolle spielen, aus welchem Ruheumsatz schliesslich auch die stetige Herz- und Atmungsarbeit bestritten wird, sowie die Verarbeitung der Nähr- und Abfallstoffe. Die Maschine lebt und unterliegt dem dauernden Wechsel an Maschinensubstanz. Der Verwirklichbar-

keit dieser Ungleichgewichte wird sodann ein besonderer kleiner Abschnitt gewidmet. Da dem Tier Zufuhr von Energie wie z. B. der Pflanze bei der CO_2-Assimilation, nicht zu Gebote steht, so können Energiedifferenzen nur auf Kosten von chemischer Energie entstehen, indem ein Teil der Stoffe verbrannt wird und die dabei freiwerdende Energie nach Massgabe ihres reversiblen Anteils zu einem Energiehub in gekoppeltem Systeme, verwendet wird. Hier aber kommen wir in Verlegenheit. Denn, wie durch Rubners Messungen längst nachgewiesen ist, bedarf es zur Synthese von Reserve- und Zellbestandteilen (Glykogen, Eiweiss) aus den vom Verdauungstraktus abgegebenen Bausteinen dieser Stoffe nur geringer Energiemengen; ebensowenig scheint die Bildung lebender Strukturen aus Eiweiss usw. nennenswerte Energie zu verbrauchen, wie aus den Befunden von Bohr und Hasselbalch, ferner aus jenen Meyerhofs hervorgeht. Wenn es also auch noch keineswegs klar ist, wo die durch die Wärmeabgabe im Ruhestoffwechsel messbare umgesetzte Energie verwendet wird, so scheint die wesentlichste Herkunft dieser Wärmemenge mit Wärmeverlusten zusammenzuhängen, die bei der Herstellung solcher Ungleichgewichte auf Kosten chemischer (oxydativer) Reaktionen, unter welchen Ungleichgewichten, wie wir soeben vernahmen, physikalisch-chemische, eine grosse Rolle spielen werden, entstehen. Neben der gebundenen Energie wird also in jenen gekoppelten Systemen auch ein Teil der freien Energie in irreversibler Art verschwendet. Hier liegt also für den physikalisch-chemischen forschenden Biologen ein wichtiges Problem verborgen: Welche Oberflächen-, Quellungsenergien usw. nehmen an der normalen Zelleistung im Ruhezustande des Organismus Anteil, und ferner wie stellt sich bei ihnen der Energieumsatz, wenn sie auf Kosten von oxydativen Prozessen geschaffen werden? Bei einer Schilderung des Zellebens und der Regulation des Zellstoffwechsels, wobei aber die Fermentwirkung allzusehr durch die Brillen früherer schematischer Anschauungen betrachtet wird, gelangt der Verf. zum heute allgemein angenommenen Resultat, dass der Gesamtkörper ein grosses System von ungemein zahlreichen und kleinen Maschinen chemodynamischer Natur vorstellt. Den Prüfstein auf diese Behauptung bildet die im VII. Abschnitt behandelte Energietransformation bei der Muskelarbeit. Die Befunde und Ansichten von Hill, Weizsäcker, Meyerhof, Parnas usw. werden herangezogen und z. T. kritisch behandelt, ferner wird der Milchsäuremechanismus bei der Muskelarbeit analysiert. Die Ergebnisse, die hier dargestellt werden, führen zum Resultat, dass die Muskelsubstanz (Eiweiss) unter Abgabe von freier Energie und unter Milchsäurebindung quillt, wobei Arbeit geleistet wird. In der darauf folgenden Erholungsphase wird ein Teil der Milchsäure verbrannt, die freie Energie dieses chemodynamischen Prozesses dient zur Entquellung des Muskels unter Vertreibung der Milchsäure und Regeneration des ursprünglichen Muskelzustandes. Wesentlich ist, was aus den Berechnungen folgt, dass ein Teil der Milchsäure sich ohne erschöpfenden Sauerstoffverbrauch weiter verändert und vielleicht zu Kohlehydrat regeneriert wird. Von energetischem Standpunkte aus ist die Muskelarbeit verständlich, und wir wissen, hauptsächlich durch Meyerhofs Berechnungen, dass der ganze Prozess mit etwa 50% Wirkungsgrad arbeitet. Ganz gewaltige Fragestellungen ergeben sich aber nach wie vor für den Kolloidforscher im Mechanismus der Kolloidvorgänge bei der Muskeltätigkeit, die von diesem Gesichtswinkel gesehen lange nicht geklärt ist. Ferner regt die Frage auch den Physiologen an, auf welchem Wege die vorzüglich als Aktivator und nur teilweise als Brennstoff tätige Milchsäure wieder in Kohlehydrat bzw. Glykogen übergeführt wird.

Die gelungene Darstellung sowie das anregende Problem werden dem Büchlein Erfolg sichern. *A. Fodor.*

Die sieblose Schleuder zur Abscheidung von Sink- und Schwebestoffen von Berthold Block. Theoretische Grundlagen und praktische Ausführungen. Verlag von Otto Spamer, Leipzig, 1921, 271 S.

Wenn es gilt, Sink- und Schwebestoffe aus Flüssigkeiten abzutrennen, stehen die beiden Wege der Filtration und der Sedimentation zur Verfügung. Die Filtration wird bei Kolloiden (insbesondere bei solvatisierten Emulsoiden) beschwerlich sein, weil die Filtertücher verkleben. In solchen, aber auch in vielen anderen Fällen, wird man sich, wie Verf. ausführt, besser und vor allem schneller der „sieblosen Schleuder" bedienen. Da das Zentrifugieren im Grunde nur ein beschleunigtes Sedimentieren ist, so gehen die theoretischen Erörterungen des Blockschen Buches von der Sedimentationsfrage aus, insbesondere wie die Sedimentationsgeschwindigkeit durch die Schleuderkraft vergrössert werden kann, bei der Begrenzung der Dimensionen und Umdrehungszahlen durch die Festigkeit der Baustoffe. Innerhalb der technischen Grenzen sind die Folgerungen über die Sinkgeschwindigkeit, die aus der Grashofschen Formel (Theoretische Maschinenlehre) gezogen werden, jedenfalls annehmbar, da die Anwendung der Stokesschen Formel zum gleichen Verhältniss zwischen Trennungsgeschwindigkeit beim Schleudern und beim freien Absetzen führt. Der Verwendungsbereich der Schleudern wird nun ausser durch Umdrehungsgeschwindigkeit und Durchmesser der Trommel noch begrenzt durch die Korngrösse der Teilchen. Es werden hier recht gut die für theoretische Zwecke ausgeführten Arbeiten benutzt. Die Einteilungen der Zusammenstellung III sind bezüglich des Abschnitts Kolloide misslungen. Es bleibt dabei völlig unklar, was Kolloide sind. Warum als Einzelbezeichnung gerade und nur Kasein? Es wird folgende kurze Charakterisierung empfohlen: Metallsole (Goldsol), Kieselsäuresole und -gele. Gelatinesol und -gel, Kasein. Ferner pflegt man Kolloide abzugrenzen als Teilchen von $0{\cdot}1\ \mu - 1\ \mu\mu$ (nicht $1\ \mu - 0{\cdot}01\ \mu$). Entsprechend unrichtig sind die Angaben über die Grenzen der mikroskopischen und ultramikroskopischen Auflösbarkeit.

Abgesehen von diesen und wie Ref. fand, einzigen Irrtümern, wurden sonst eine ganze Reihe von bemerkenswerten Erscheinungen gut beobachtet und zusammengestellt. so z. B. Vergrösserung des Schleudereffekts „durch Flockung" Ref. möchte bemerken, dass Salzwirkungen wahrscheinlich öfter nicht bloss „Beschwerungen" sind, sondern Koagulationen (durch Entladung), Dehydratation u. dergl.

Die klar dargestellte technische Seite des Problems an den recht verschiedenartig konstruierten Schleudern wird hier weniger interessieren als einige Laboratoriumsapparate, die Verf. berücksichtigt, so die bekannten zur Bestimmung der Erythro- und Leukozyten, ferner zur Fettbestimmung von Milch usw. Ferner wird eine kleine Laboratoriumsschälschleuder (sogar für ununterbrochenen Betrieb) beschrieben, die in vielen Laboratorien noch fehlen dürfte, aber jedenfalls gute Dienste leisten könnte.

Ref. findet es recht glücklich, dass bei einem, oberflächlich gesehen, rein technischen Problem, so viele theoretische Betrachtungen angestellt werden, sodass auch andererseits Ergebnisse von wissenschaftlichem Wert heraussspringen (z. B. Beobachtungen über den Temperatureinfluss auf die Zentrifugierung von Milch, Bedeutung der Hydratation des Milcheiweisses für ihre Entrahmung usw.). Auch deswegen erscheint die Arbeit recht am Platze, dass einmal die aus den verschiedensten Industriezweigen stammenden Erfahrungen und Spezialkonstruktionen zusammengestellt sind und somit neuen Anwendungsgebieten zu Gute kommen können.

Papier und Druck (insbesondere der Figuren) sind überraschend gut.

A. Kuhn.

Lehrbuch der Metallographie von G. Tammann. Zweite verbesserte Auflage. Leipzig 1921. Verlag von Leopold Voss. Preis M. 117.—, geb. M. 132.—.

Der Inhalt dessen, was üblicherweise mit dem Namen „Metallographie" verbunden wurde, hat in verhältnismässig kurzen Zeiträumen grosse Änderungen erfahren: Zuerst handelte es sich wohl ausschliesslich um mikroskopische Untersuchung der Metalle und Legierungen im auffallenden Licht, darauf um Kombination dieser Untersuchungsmethode mit der „thermische Analyse" zum Zweck einer systematischen Konstitutionsbestimmung der Legierungen unter Behandlung dieses Gegenstandes im wesentlichen auf Grund der Lehre vom heterogenen Gleichgewicht in Zwei- und Mehrstoffsystemen, sowie parallel hiermit um die Untersuchung der mechanischen und sonstigen Eigenschaften der Legierungen in Abhängigkeit von der Konstitution. Die thermodynamisch begründete Konstitutionsbestimmung wurde hierdurch ein wichtiges Problem, dessen praktische und wissenschaftliche Bedeutung der neuen Disziplin das Interesse zahlreicher Forscher zuführte, sie in weitesten Kreisen bekannt machte und zu einer schnellen und glänzenden Entwicklung brachte. In dem Masse, wie dieser auch heute noch das Rückgrat der Metallographie bildende Gegenstand nach der systematischen Seite zu einem gewissen Abschluss kam, erkannte man die Wichtigkeit mancherlei anderer Erscheinungen, deren wissenschaftliche Behandlung nicht mehr auf thermodynamischer Grundlage möglich war, sondern z. B. Betrachtungen der Kristallisationsgeschwindigkeit und (speziell für gewisse Eigenschaften der Mischkristalle, für Kaltbearbeitung und Rekristallisation) ein Eindringen in die Atomistik kristallinischer Körper erforderte, Dinge, deren Behandlungsmöglichkeit überhaupt erst in der letzten Zeit herangereift ist. Nachdem die Metallographie auch diese Dinge in ihr Bereich einbezogen hat, ist der Standpunkt berechtigt, sie schlechtweg durch die direkte Übersetzung ihres Namens, „Metallkunde", zu definieren, eine Definition, die noch vor vielleicht 10 Jahren durchaus nicht selbstverständlich war.

Man tut gut, diesen kurzen historischen Überblick im Auge zu behalten, um die Eigenart des Tammannschen Lehrbuchs zu erkennen. Während sonst Lehrbücher der Metallographie sich ganz überwiegend mit dem beschäftigen, was oben „auch heute noch das Rückgrat der Metallographie" genannt wurde, will dasjenige von Tammann ausgesprochenermassen neben diesem Gegenstande auch das (naturgemäss noch weniger gesicherte) auf atomistisch-kinetischer Grundlage fussende Forschungsgebiet eingehend mit berücksichtigen, sagt doch Tammann im Vorwort zur ersten Auflage des Buches 1914, dass er mit der Herausgabe gezögert habe, bis sich ihm für das Problem der Kaltbearbeitung und Rekristallisation eine Lösung ergeben habe. Dementsprechend unterscheidet sich das Buch von anderen dadurch, dass, wenn auch die Gliederung in Ein-, Zwei-, Drei- und Mehrstoffsysteme vielleicht keine Abweichung bedeutet, doch dem ersten Kapitel „Einstoffsysteme" sowohl hinsichtlich Inhalt wie Umfang, eine ganz besondere Wichtigkeit zukommt und es durch eingehende Behandlung gerade der zuletzt erwähnten Zweige der Metallographie den Leser von vornherein zu einer besonderen Einstellung zum Gegenstande zwingt. In der zweiten Auflage tritt dies vielleicht noch mehr hervor, als in der ersten, wozu dann noch die Erweiterung des Kapitels „Zweistoffsysteme" um einen umfangreichen Abschnitt über die neuen Tammannschen Arbeiten auf dem Gebiete der Mischkristalle tritt. An sonstigen Unterschieden der alten und neuen Auflage sei besonders hervorgehoben, dass die Tammannschen Anschauungen über Kaltbearbeitung und Rekristallisation inzwischen eine nicht unwesentliche Abänderung erfahren haben. (Erwähnt seien in dieser Hinsicht neue wertvolle Beiträge zur vielumstrittenen Frage der Deformierbarkeit des Raumgitters und zur Frage der Fähigkeit einzelner Kristalle auf Kosten anderer zu wachsen.)

Neben der erschöpfenden wissenschaftlichen Behandlung sowohl der auf thermodynamischer, wie der auf kinetischer und atomistischer Grundlage ruhenden einzelnen Zweige der Metallkunde würde eine eingehendere Darstellung der praktischen Ausführung metallographischer Versuche, also eine etwa im Praktikum zu gebrauchende Anleitung, wie sie sonst metallographische Bücher zu enthalten pflegen, nicht nur den Umfang des Buches unzulässig vermehren, sondern auch die Einheitlichkeit des Gesamtbildes stören. Diese Seite ist also fortgelassen; überhaupt werden, verglichen mit sonstigen Werken, an die wissenschaftliche Vorbildung des Lesers wohl etwas höhere Anforderungen gestellt. Es sei aber ausdrücklich betont, dass das Buch die elementare Basis nicht verlässt.

Der an den Anfang gesetzte historische Überblick zeigt nun aber auch etwas anderes. Wenn man nämlich die einzelnen Entwicklungsphasen der Metallographie durchgeht und sich bemüht, die Forscher zu nennen, welche in ihnen führend vorangegangen sind, oder sogar die Grundlagen erst geschaffen haben, so wird man immer an erster Stelle dem Namen Tammann begegnen. Es gibt deshalb zweifellos keinen Berufeneren als ihn, die gesamte wissenschaftliche Entwicklung dieser Disziplin in einem einheitlichen Werk darzustellen. Überall stösst man auf das fundamentale eigene Wirken des Autors und das Buch gewinnt dadurch Leben, wie vielleicht selten ein wissenschaftliches Werk. Man kann es im hohen Grade, aber besten Sinne aktuell nennen, besonders natürlich, soweit die noch stark in der Entwicklung begriffenen neuen Zweige der Metallographie in Frage kommen. Aber auch in den anderen Teilen bemerkt man das ununterbrochene lebhafte Weiterarbeiten des Autors, auch in ihnen zeigt z. B. ein Vergleich zwischen der alten und der neuen Auflage, dass alle irgendwie belangreichen neuen Fortschritte herangezogen und in den Gesamtgegenstand hineingearbeitet sind.

Wer an der Hand des Tammann schen Buches das Gebiet überblickt, wird ohne weiteres zu der Erkenntnis kommen, dass es sich hier um einen Gegenstand handelt, der nicht nur eine Anwendung der physikalischen Chemie von hervorragender praktischer Bedeutung ist, sondern der auch nach der anderen Seite rückwirkend die fruchtbarsten Anregungen zu geben vermag. Die Lektüre des Werkes bietet Jedem, der mit diesen Dingen zu tun hat, hohen Genuss und eine Fülle von Belehrung und Anregung. Man muss es zu den Büchern rechnen, die nicht nur Kenntnis verbreiten und die Basis der Entwicklung vergrössern, sondern auch mit jeder Auflage von Neuem in hohem Masse die Intensität der Entwicklung anfachen. *K. Bornemann.*

Elektrochemie wässeriger Lösungen von Prof. Dr. Fritz Foerster. Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage. 899 Seiten mit 185 Abbildungen. Leipzig 1922, Joh. Ambrosius Barth. Preis geh. M. 200.—.

Nachdem die zweite Auflage des bekannten Buches binnen sechs Jahren vergriffen worden ist, erscheint die dritte mit abermals wesentlich vermehrtem Inhalte. Die vorgenommenen Änderungen erstrecken sich sowohl auf den theoretischen wie auf den technischen Teil, da ja in dieser Zeit wesentliche Fortschritte von beiderlei Art gemacht worden sind. Der Verfasser weist selbst auf die Bedeutung der rasch entwickelten Atombaulehre und der neuerdings gewonnenen Klärung bezüglich der Theorie der Elektrolyte hin, sowie auf die Wichtigkeit, die für die Elektrochemie der reinen Metalle und der Legierungen der modernen Lehre vom Aufbau der Kristalle zukommt, und hat diesen und anderen Forschungsergebnissen die ihnen gebührende Berücksichtigung zu Teil werden lassen. *C. D.*

Einführung in die Theorie der Wärme von Dr. Heinrich Mache, o. Professor an der Techn. Hochschule Wien. 319 Seiten mit 96 Textfiguren. Berlin und Leipzig, Vereinigung wissenschaftl. Verleger, 1921. — Preis geheftet M. 50.—.

Diese neue Einführung in die Thermodynamik ist entstanden aus Absicht des Verfassers, die Grundbegriffe wie Temperatur, umkehrbare Arbeit, Zustandsfunktion usw. möglichst klar darzustellen. Es ist in der Tat kein Zweifel, dass die noch heute selbst bei Studierenden der theoretischen Chemie bestehende Abneigung gegen thermodynamische Betrachtungen wesentlich auf dem Vorurteil beruht, dass diese Dinge „zu schwierig" seien, ebenso lehrt die Erfahrung, dass dieses Vorurteil sofort aufgegeben zu werden pflegt, wenn das Verständnis erlangt ist, dass man eigentlich mit der sicheren logischen Erfassung der Fundamentalbegriffe den Hauptteil getan hat und die rezeptive Beherrschung des ganzen Gebietes dann durch vielfache Anwendung erlangt werden kann. In der Herausarbeitung der Grundbegriffe liegt deshalb die wichtigste Aufgabe für jede mündliche und schriftliche Belehrung über dieses Thema; sie erfordert freilich ihrerseits grosse Lehrerfahrung.

Der Aufbau des ganzen thermodynamischen Systems kann in verschiedener Weise erfolgen, phänomenologisch mit nachfolgender mathematischer Formulierung der logisch gewonnenen Schlüsse oder rein formal rechnerisch, allgemein mit nachfolgender Spezialisierung oder unter sofortiger Einführung der für die Anwendung auf die Tatsachen erforderlichen empirischen Gesetze; und die bereits vorhandene Literatur zeigt auch alle diese und andere Behandlungsweisen auf. Der Berichterstatter hat in seinen Vorlesungen es von jeher für zweckmässig gehalten, mit dem Prinzip der Erhaltung der mechanischen Arbeit zu beginnen, dies sodann zum Prinzip der Erhaltung der Energie zu erweitern und nun erst auf die thermischen Grössen überzugehen. Der Verfasser beginnt mit der Definition der Zustandsvariablen, lässt dann eine Definition des Begriffs der Zustandsgleichung und die Diskussion der Zusammenhänge von Volum, Temperatur und Druck, hierauf die Gasgesetze und dann nach einer kurzen Besprechung des ersten Hauptsatzes die Definition von Wärmemenge und Wärmekapazität folgen. Mit einer Diskussion der umkehrbaren und nicht umkehrbaren Arbeit und einem wichtigen Abschnitt über die innere Energie, in welchem die vollständigen und unvollständigen Differentiale der Energielehre sehr klar und ausführlich besprochen werden, schliesst der erste Teil. Der zweite behandelt die drei Hauptsätze, die Lehre von der Wärmestrahlung und die Gaskinetik; hierbei werden auch die Boltzmann sche Relation von Entropie und statistischer Wahrscheinlichkeit sowie die polytropen Zustandsänderungen behandelt. Der dritte Teil enthält Anwendungen auf Aggregatzustandsänderungen und am Schlusse eine Besprechung der thermodynamischen Funktionen.

Die Tatsachen, auf welche die Anwendungen sich erstrecken, gehören hauptsächlich der technischen Wärmelehre an, jedoch bleiben die für Chemiker wichtigsten Beispiele nicht ganz unberücksichtigt. Auch wenn dies nicht der Fall wäre, würde das Buch dem physikalischen Chemikern zu empfehlen sein, da gerade die eingangs erwähnte Tendenz ihm allgemeine Verwendungsfähigkeit verleiht. *C. D.*

Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie von A. Stavenhagen. 543 Seiten mit 170 Holzschnitten. Zweite, vollständig umgearbeitete Auflage. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart. Preis M. 100.—.

Das Buch will „das zu wissen Notwendige" solchen Studierenden geben, die Chemie als Nebenfach betreiben, und zwar auf dem Boden der physikalischen Chemie. Diese

wird leider aber nicht so entwickelt und benutzt, dass der Studierende damit arbeiten lernt — es bleibt beim Wissen. Praktischer Gebrauch wird nur vom Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen und des Avogadro schen Prinzips gemacht. Alles übrige wird nur gelegentlich erwähnt. — Die Elemente werden eingeteilt in Nichtmetalle und Metalle. Für jedes — auch die selteneren — werden die wichtigsten Eigenschaften und Verbindungen aufgeführt. Diese Auswahl ist gut. Zur Veranschaulichung dienen eine grössere Anzahl von Versuchen. Dazu kommt je ein Abschnitt über Nachweis, Verwendung, physiologische Wirksamkeit und Historisches. Die Auswahl im letzteren ist nicht immer glücklich. So ist im kolloiden Bereich, der häufig berührt wird, nur der Name Graf Schwerin zu finden; Graham befindet sich unter der Rubrik „Diffusion der Gase". Höchst überflüssig erscheint die überall gegebene Erklärung von Fremdwörtern. Durch ihren Wegfall könnten ganze Seiten für den theoretischen Teil gewonnen werden. Das Avogadrosche Prinzip wird dagegen mit 6 Zeilen abgetan und muss dabei für den Anfänger unverständlich sein. Im Kapitel „Elektroosmose" wäre es besser gewesen, wenn zunächst einmal der Tatbestand dem Lernenden vorgeführt worden wäre, anstatt eingangs in höchst einseitiger Weise die Behauptung aufzustellen, dass suspendierte Teilchen andere Ladung besitzen als die umgebende Flüssigkeit. Gänzlich dunkel bleibt der Abschnitt „Hydrolyse", wo S. 93 zu lesen ist: „Diese geringfügige Dissoziation (des Wassers) reicht aber hin, um tiefgreifende Zersetzungen bei anderen Stoffen, die man mit Hydrolyse bezeichnet, herbeizuführen". — Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Elektrolyte erfolgt nicht. Die Komplexverbindungen werden nicht ihrer Bedeutung entsprechend behandelt. Selbst auf das nun beinahe schon allgemein üblich gewordene Schlusskapitel wird verzichtet, und ihrer nur in wenigen Zeilen gedacht. Unangemessen ist es aber, dass die komplexen Ammoniake noch als „Basen" bezeichnet werden (S. 464). — Literaturangaben sind nicht vorhanden. *M. Kröger.*

Zeittafeln zur Geschichte der organischen Chemie. Ein Versuch von Prof. Dr. Edmund O. von Lippmann. 67 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1921. — Preis geh. M. 18.—.

Die sehr knapp abgefasste und doch ungemein reichhaltige Zusammenstellung beginnt mit dem Jahre 1500 und führt bis in die neueste Zeit. Sie zeigt auf jeder Seite die ungemeine Sorgfalt und Gründlichkeit des Verfassers, dessen staunenswürdige Beherrschung der Geschichte der Chemie ja allgemein bekannt ist. Die rein historische Stoffanordnung wird durch ein Register gebrauchsfähig gemacht. *C. D.*

Werkstoffe. Handwörterbuch der technischen Waren und ihrer Bestandteile. Unter Mitwirkung zahlreicher fachwissenschaftlicher Mitarbeiter herausgegeben von Professor Dr. Paul Krais. Drei Bände. Verlag von Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1921. Preis geh. M. 450.—.

Das Erscheinen des ersten Bandes dieses grossen und wichtigen Werkes ist kürzlich hier angezeigt worden (Bd. 99, S. 320). Der damals gewonnene sehr günstige Eindruck wiederholt sich bei der Einsicht in die beiden neuen Bände, die wie jener eine grosse Zahl vortrefflich abgefasster sehr inhaltreicher Artikel enthalten. Dass stellenweise auch mancher Abschnitt etwas knapp ausgefallen ist, wie etwa die vom Kalk und vom Gips handelnden, schädigt den Gesamteindruck kaum, und so wird das Werk allgemein Beifall finden. *C. D.*

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen umsonst, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besondern Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich. Auf Wunsch liefert die Verlagshandlung Film-Diapositive oder Glanzpapier-Abzüge der Figuren zu Projektionszwecken zum Selbstkostenpreis.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengefaßt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig möglichst in Maschinenschrift einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, müssen dem Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis 50 M. pro Druckbogen.

Manuskripte in fremden Sprachen werden auf Kosten des Autors (20 M. für die Druckseite, wobei Tabellen, Diagramme und Figuren mitgerechnet werden) übersetzt.

Deutsch geschriebene Manuskripte, die einer stilistischen Überarbeitung bedürfen, werden, falls der Autor nicht selbst dafür Sorge tragen will, auf seine Kosten von der Redaktion verbessert; hierfür werden pro Druckbogen 100 M. berechnet.

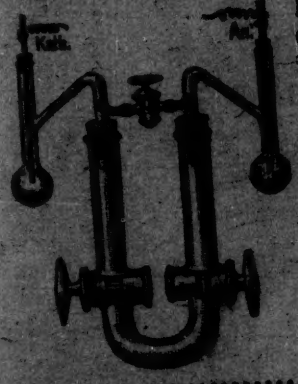
Im Interesse eines pünktlichen Erscheinens der Hefte können die eingesandten Arbeiten nicht streng in der Reihenfolge ihres Eintreffens veröffentlicht werden; Abhandlungen, deren Umfang drei Bogen überschreitet, sowie solche, denen Abbildungen beigefügt sind, müssen vielmehr nach Maßgabe der größern Herstellungsfrist des Satzes später erscheinen.

Manuskripte, Bücher, deren Besprechung gewünscht wird, sowie Korrekturen sind portofrei an die **Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig**, Markgrafenstraße 4—6 zu senden.

Leipziger Glasinstrumentenfabrik Robert Goetze

LEIPZIG, Nürnberger Straße 56

Glastechnisch-mechanische Werkstätten



Apparative Einrichtungen
für Wissenschaft und Technik
insbesondere
Physico-chemische Apparate
nach Beckmann und Ostwald-Luther
Kolloid-chemische Apparate
nach Wa. Ostwald
Vakuumröhren — Spektralröhren

Zweigniederlassung in Halle a. Saale
Bergstraße 9

Laboratoriums-Einrichtungen und Apparate für

ELEKTRO-ANALYSE

JANKE & KUNKEL · KÖLN

Präzisions-Werkstätten

Fernsprecher: A 2244 u. B 9821 — Im Stomatal 29/31

In kurzem erscheint:

Kapillarchemie

Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete

Von Prof. Dr. Herbert Freundlich

Mitglied des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie

Mit 157 Figuren im Text und auf Tafeln und 192 Tabellen im Text

Zweite, völlig umgearbeitete Auflage

XVI u. 1181 Seiten. Preis gebunden etwa M. 450.—

Grundzüge der physikalischen Chemie

Von Prof. Dr. A. Eucken

Mit 93 Figuren im Text. — Umfang etwa 500 Seiten

Vorlesungen über die Geschichte der Chemie

Von Prof. Dr. Richard Meyer

Umfang VIII u. 488 Seiten. — Preis geb. etwa M. 240.—

Soeben erschienen in der Sammlung von

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften

Nr. 198. Untersuchungen über die Beschaffenheit der Emissionsspektren der chemischen Elemente von J. R. Rydberg. Aus dem Französischen übersetzt von A. von Oettingen. Herausgegeben von Manne Siegbahn und A. von Oettingen†. Mit 7 Figuren auf zwei Tafelbeilagen. 214 Seiten. Preis M. 60.—

Nr. 199. Untersuchungen über die Theorie der „Brownschen Bewegung" von A. Einstein. Mit Anmerkungen herausgegeben von A. Fürth Prag. Mit 3 Figuren im Text. 72 Seiten. Preis M. 20.—

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.